Office-Peter

MAR 1926

Not to be Drawn

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücherssendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 4 u. 5. Ausgegeben am 9. März 1926. No. 704—5. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Schrödinger, Zur Einsteinschen Gastheorie. S. 95—101.

W. Dällenbach, Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. S. 101—107.

J. Kudar, Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren. S. 107—111.

B. Gutenberg, Über Gruppengeschwindigkeit bei Erdbebenwellen. S. 111—114.

M. Holtzmann, Eine Dunkelfeldmethode für Untersuchungen der Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche. S. 114—115.

Zusammenfassende Berichte:

K. Lichtenecker, Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. S. 115—158.

Besprechungen:

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. S. 158.

Berichtigung. Personalien. S. 158.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Das führende
wissenschaftliche Organ der Mikroskopie ist die

Zeitschrift für wissenschaftliche
MIKROSKOPIE
und für mikroskopische Technik

Begründet von W. J. Behrens

Unter besonderer Mitwirkung von
Prof. Dr. **W. J. Schmidt** in Bonn und Dr. **R. E. Liesegang** in Frankfurt a. M.
herausgegeben von
Prof. Dr. **Ernst Küster** in Gießen

Jährlich 4 Hefte im Umfange von 7 bis 9 Bogen
Erscheint seit 1884 / Der Jahrgang beginnt mit April
Preis des laufenden (42.) Jahrgangs M. 25.—/Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 26.—, im Ausland $ 6.50

Die Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie bringt:
Originalarbeiten aus allen einschlägigen Gebieten in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache.
Zusammenfassende Berichte über die von deutschen und ausländischen Werkstätten hergestellten neuen Mikroskope und mikroskopischen Nebenapparate usw.
Referate über Bücher und Abhandlungen, die Fragen der wissenschaftlichen Mikroskopie oder mikroskopischen Technik behandeln.
Übersichten der gesamten neuen Literatur des In- und Auslandes.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Dr. August Kopff
a. o. Prof. der Astronomie an der Universität Heidelberg

Grundzüge der
Einsteinschen Relativitätstheorie

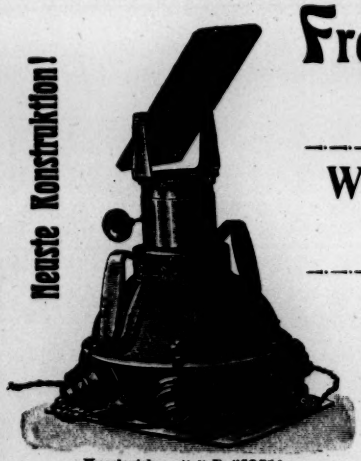
2. verbesserte Auflage

Mit 3 Figuren. 204 S. m. Reg. Groß-8°. 1923.

geh. G.-M. 4.—, geb. G.-M. 5.50.

Prof. Kopff, der an der Prüfung der Relativitätstheorie auf der Weihnachtsinsel bei Java teilnahm, hat mit seinen Grundzügen eine mathematische Einführung in die Relativitätstheorie geschaffen. Er setzt die Kenntnisse der Mathematik und Physik voraus, die an den Hochschulen in den ersten Semestern erworben werden. Die zweite Auflage unterscheidet sich von der ersten im wesentlichen dadurch, daß die Zusammenhänge der allgemeinen Relativitätstheorie mit der Riemannschen Geometrie eine vollständige Umarbeitung erfahren haben.

Neueste Konstruktion!



Kugelspiegel. D. R. P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch
Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 4/5. 1. März 1926. Redaktionsschluß für No. 7 am 5. März 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Schrödinger. Zur Einsteinschen Gastheorie. S. 95.

W. Dällenbach, Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. S. 101.

J. Kudár, Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren. S. 107.

B. Gutenberg, Über Gruppengeschwindigkeit bei Erdbebenwellen. S. 111.

M. Holtzmann, Eine Dunkelfeldmethode für Untersuchungen der Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche. S. 114.

Zusammenfassende Berichte:

K. Lichtenecker, Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. S. 115.

Besprechungen:

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. S. 158.

Berichtigung. S. 158.

Personalien. S. 158.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Einsteinschen Gastheorie.

Von E. Schrödinger.

§ 1. Grundgedanke.

Als der wesentliche Punkt in der kürzlich von A. Einstein ausgearbeiteten neuen Gastheorie[1]) gilt wohl allgemein dieser, daß eine ganz neuartige Statistik, die sogenannte Bosesche Statistik[2]), auf die Bewegungen der Gasmoleküle anzuwenden sei. Diese neue Statistik als etwas Primäres, nicht weiter Erklärbares anzusehen, sträubt sich das natürliche Gefühl mit Recht[3]). Vielmehr scheint sich in ihr die Annahme einer gewissen Abhängigkeit voneinander oder einer Wechselwirkung der Gasmoleküle zu verhüllen, die jedoch in dieser Form nur schwer zu analysieren ist.

Man wird erwarten dürfen, einen tieferen Einblick in das eigentliche Wesen der neuen Theorie zu gewinnen, wenn es gelingt, die alten, an der Erfahrung erprobten und logisch wohlbegründeten statistischen Methoden in ihrem Recht zu belassen und die Änderung in den Grundlagen an einer Stelle vorzunehmen, wo sie ohne sacrificium intellectus möglich ist. Dazu führt folgender einfacher Gedanke: die Einsteinsche Gastheorie wird erhalten, indem man auf die Gasmoleküle die Form der Statistik anwendet, die, auf die „Lichtatome" angewendet, zum Planckschen Strahlungsgesetz führt. Aber man kann das Plancksche Strahlungsgesetz auch durch „natürliche" Statistik gewinnen, indem man sie auf die sog. „Ätherresonatoren", d. i. auf die Freiheitsgrade der Strahlung anwendet[1]). Die Lichtatome treten dann nur als die Energiestufen der Ätherresonatoren auf. Der Übergang von der natürlichen zur Boseschen Statistik kann stets ersetzt werden dadurch, daß man die Begriffe „Mannigfaltigkeit der energetischen Zustände" und „Mannigfaltigkeit der Träger dieser Zustände" die Rollen tauschen läßt. Man muß also einfach das Bild des Gases nach demjenigen Bilde der Hohlraumstrahlung formen, das noch nicht der extremen Lichtquantenvorstellung entspricht; dann wird die natürliche Statistik — etwa die bequeme Planck'sche Methode der Zustandssumme — zur Einsteinschen Gastheorie führen. Das heißt nichts anderes, als Ernst machen mit der de Broglie[2])-Einsteinschen[3]) Undulationstheorie der bewegten Korpuskel, nach welcher dieselbe nichts weiter als eine Art „Schaumkamm" auf einer den Weltgrund bildenden Wellenstrahlung ist.

Die Durchführung dieses Gedankens scheint mir von genügendem Interesse, um sie hier auseinanderzusetzen.

§ 2. Das Gas als Oszillatorensystem. Bestimmung der freien Energie.

Wir gehen aus von der geläufigen Vorstellung, daß jedes von den n in einem Volumen V eingeschlossenen Molekülen eines einatomigen idealen Gases eine diskrete Folge von genau

1) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3.
2) Bose, Zeitschr. f. Phys. **26**, 178, 1924.
3) Vgl. A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **33**, 571, 1925. Im einzelnen kann ich allerdings diesen Ausführungen nicht zustimmen.

1) J. H. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91, 1905; P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910. Vgl. den letzten Abschnitt von Planck, „Wärmestrahlung". — Ferner M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1197, 1914.
2) L. de Broglie, Thèses. Paris (Edit. Masson & Cie.), 1924. Gleichlautend Ann. de Physique (10), **3**, 22, 1925.
3) A. Einstein, l. c. § 8.

festgelegten Zuständen annehmen kann, in denen seine Energie die Werte

$$\varepsilon_1,\ \varepsilon_2 \ldots\ \varepsilon_s \ldots\ \text{in inf.} \qquad (1)$$

hat. Es können in jedem Augenblick auch beliebig viele Moleküle denselben Zustand haben.

Aber nur des leichteren Verständnisses halber gehe ich von dieser geläufigen Vorstellung aus. In Wahrheit ordne ich jedem der Zustände, deren nach (1) das Einzelmolekül fähig ist, einen Freiheitsgrad des ganzen Systems zu und sage: der $s$te Freiheitsgrad hat die („schwingt mit der") Energie $n_s\varepsilon_s$, wenn — in der geläufigen Sprechweise — gerade n_s Moleküle sich im Zustand ε_s befinden. Der $s$te Freiheitsgrad verhält sich also wie ein eindimensionaler harmonischer Oszillator, denn er ist der Energiewerte

$$0,\ \varepsilon_s,\ 2\varepsilon_s, \ldots\ n_s\varepsilon_s \ldots \qquad (2)$$

fähig. Das ganze System ist also für die Rechnung ein Aggregat linearer Oszillatoren, wie ein Festkörper oder, besser gesagt, wie ein Strahlungsvolumen, denn die Anzahl der Oszillatoren ist nicht endlich. Das „Spektrum der Eigenschwingungen" ist durch (1) gegeben — wir können es vorläufig ganz willkürlich lassen.

Wir behandeln dieses System nach der Planckschen Methode der Zustandssumme. Das allgemeine Glied dieser Summe ist

$$e^{-\frac{1}{kT}(n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\ldots+n_s\varepsilon_s+\ldots)}. \qquad (3)$$

Hätten wir es nun mit dem Festkörper oder mit dem Strahlungsvolumen zu tun, so würden die n_s keiner Beschränkung unterliegen und die Summe aller Glieder (3) würde in der wohlbekannten Weise aufspalten in ein Produkt einfacher Summen, deren jede als geometrische Reihe leicht summiert werden kann:

$$\prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\frac{n_s\varepsilon_s}{kT}} = \prod_s \frac{1}{1-e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}}. \qquad (4)$$

Das Produkt wäre endlich für den Festkörper, unendlich für das Strahlungsvolumen. Die Eigenart unseres Systems liegt darin, daß die n_s der Beschränkung unterliegen

$$\Sigma n_s = n. \qquad (5)$$

Daß diese der gewöhnlichen Gastheorie so triviale und selbstverständliche Bedingung nach Einsteins Theorie die eigentliche differentia specifica des Gaskörpers bildet — daneben besteht nur noch ein kleiner Unterschied im Spektrum (1) — scheint mir das wertvollste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung.

Wir dürfen also in der Zustandssumme nur solche Glieder (3) stehen lassen, für die (5) erfüllt ist. D. h. wir müssen aus der Entwicklung des unendlichen Produktes (4) diejenigen Glieder heraussuchen, die in den unendlich vielen Variablen

$$x_s = e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}};\ s = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots \text{in inf.} \qquad (6)$$

homogen vom Grade n sind. Diese Aufgabe löst der schöne Residuensatz der Funktionentheorie[1]). Man schreibe in (4), rechter Hand, statt jedes x_s das Produkt zx_s, multipliziere das Ganze mit z^{-n-1} und suche das Residuum der so erhaltenen Funktion der komplexen Variablen z an der Zelle $z = 0$. Dieses Residuum ist offenbar das $2\pi i$fache der gesuchten Zustandssumme, die wir Z nennen wollen:

$$Z = \frac{1}{2\pi i}\oint_{z=0} dz\, z^{-n-1} \prod_{s=1}^{\infty} \frac{1}{1-zx_s}. \qquad (7)$$

Die Konvergenzuntersuchung des Π sei hier beiseite gesetzt. Im übrigen denken wir uns die ε_s als eine nichtnegative, wachsende, und zwar ins Unendliche wachsende Zahlenfolge. Der Integrand ist dann im Innern des Kreises $|z| < \frac{1}{x_1}$, außer bei $z = 0$, regulär und hat sonst außer dem Pol $z = 0$ nur noch die Folge von Polen

$$z_s = \frac{1}{x_s} \geqslant \frac{1}{x_1};\ s = 1,\ 2,\ 3, \ldots \qquad (8)$$

auf der positiven reellen Achse, die sich im Unendlichen häufen, wo eine wesentliche Singularität liegt. Zur Auswertung von (7) wird man die sogen. Methode des Sattelwertes[2]) („method of steepest descents") anwenden dürfen. Der Integrand hat auf der reellen Achse zwischen 0 und $\frac{1}{x_1}$ ein wegen der enormen Größe von n außerordentlich scharfes Minimum, sagen wir bei $z = r$. Eben dieser Funktionswert bildet ein sehr scharfes Maximum auf dem Kreise $|z| = r$, und zwar deshalb, weil die Derivierten einer analytischen Funktion von der Richtung unabhängig sind und das zweite Differenzial für rein imaginäres Inkrement sehr große negative Werte annimmt, wenn es für reelles Inkrement sehr große positive Werte hat. Man verlegt die Integration auf den genannten Kreis und darf sie, wie sich zeigen läßt[3]), auf die nächste Umgebung von $z = r$ beschränken.

1) Die Einführung der hier benutzten eleganten Methode in die Statistik verdankt man C. G. Darwin u. R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 1922 (s. a. ebendort S. 823 u. **45**, 1, 1923).

2) B. Riemann, Ges. Math. Werke u. Wissenschaftlicher Nachlaß, S. 424 (2. Aufl. Leipzig, bei Teubner, 1892); P. Debye, Math. Ann. **67**, 535, 1909. S. a. Darwin u. Fowler, l. c. S. 462.

3) Siehe das vorige Zitat.

Für die Stelle r des Minimums erhält man durch logarithmisches Differenzieren

$$-\frac{n+1}{r}+\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{1-rx_s}=0. \qquad (9)$$

Nun setze man auf dem Kreis $z=re^{i\varphi}$ und entwickele den Logarithmus des Integranden in eine Potenzreihe nach φ. Mit Beachtung von (9) wird man finden

$$\lg\left(z^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-zx_s}\right)=\lg\left(r^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-rx_s}\right)-\frac{1}{2}\varphi^2 r\sum_{0}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}+\ldots \qquad (10)$$

Setzt man das in (7) ein, wo noch $dz=id\varphi$ zu schreiben ist, so darf man mit einer gewissen, und zwar sehr guten Näherung, die wir hier nicht abschätzen wollen, die Glieder mit φ^3 usw. vernachlässigen und die Integration von $\varphi=-\infty$ bis $\varphi=+\infty$ erstrecken. So erhält man

$$Z=\left(2\pi r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)^{-\frac{1}{2}} r^{-n-1}\prod_{s=1}^{\infty}\frac{1}{1-rx_s}. \qquad (11)$$

Für die Plancksche Ψ-Funktion, d. i. die negative, durch die Temperatur dividierte freie Energie findet man ($\Psi=k\lg Z$):

$$\Psi=-k\left\{\sum_{s=1}^{\infty}\lg(1-rx_s)+(n+1)\lg r+\frac{1}{2}\lg\left(2\pi r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{(1-rx_s)^2}\right)\right\}. \qquad (12)$$

Wir erinnern an die Bedeutung der x_s nach (6). Die Zahl r ist durch (9), d. h. durch

$$n+1=r\sum_{s=1}^{\infty}\frac{x_s}{1-rx_s} \qquad (9')$$

bestimmt. — Vergleicht man unser in (6), (12) und (9′) enthaltenes Ergebnis mit dem von Einstein (Berl. Ber. 1924, S. 263 f., Gleichungen (8[1]), (9[2]), (6a), (13) und (14)), so kann man leicht die volle Übereinstimmung feststellen, unter dem Vorbehalt, daß das letzte Glied der { } in unserer Gleichung (12) vernachlässigt werden darf. Unsere Größe r heißt[1]) bei Einstein $e^{-\lambda}$. Daß bei uns überall $n+1$ an Stelle von n auftritt, ist natürlich völlig belanglos. Im übrigen sind unsere Formeln noch wesentlich allgemeiner, das „Frequenzenspektrum" (1) oder, anders ausgedrückt, die Energiestufen des Einzelmoleküls, sind darin noch allgemein gelassen.

Was die Vernachlässigung des letzten Gliedes in (12) anlangt, so wird sie im allgemeinen dadurch zu rechtfertigen sein, daß die darin auftretende Σ zwar größer, aber nicht von höherer Größenordnung sein wird als die in (9′) auftretende. Das in Rede stehende Glied wird dann von der Größenordnung $\lg(n+1)$ und ist gegen das vorhergehende im allgemeinen klein. Wir kommen auf diese Frage noch zurück.

§ 3. Bestimmung des Frequenzenspektrums.

Es würde inkonsequent sein, sich hier mit der Einsteinschen Bestimmung der Molekülenergiestufen (1) durch Quanteneinteilung des Molekülphasenraums zu begnügen. Denn für uns ist (1) das Frequenzenspektrum des Gasvolumens V. Wir berechnen es in engem Anschluß an L. de Broglie[1]) aus der Vorstellung, daß ein mit der Geschwindigkeit $v=\beta c$ bewegtes Molekül von der Ruhmasse m nichts weiter ist als ein „Signal", man könnte sagen „der Schaumkamm", eines Wellensystems, dessen Frequenz ν in der Nachbarschaft von

$$\nu=\frac{mc^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \qquad (13)$$

liegt und für dessen Phasengeschwindigkeit u ein Dispersionsgesetz gilt, das durch vorstehende Gleichung, in Verbindung mit

$$u=\frac{c}{\beta}=\frac{c^2}{v} \qquad (14)$$

gegeben wird (v spielt dann die Rolle der Signalgeschwindigkeit, wie man leicht nachrechnet und de Broglie gezeigt hat). — Es handelt sich darum, die Anzahl der Eigenschwingungen eines Volumens V abzuzählen für einen Wellenvorgang, der diesem Dispersionsgesetz

1) Unser r ist also Einsteins „Entartungsparameter" λ. Nur besteht für uns vorläufig nicht die Beschränkung $r<1$, sondern bloß $r<\frac{1}{x_1}$. Unsere Größe rx_s heißt bei Einstein $e^{-\alpha^s}$.

1) Siehe das Zitat zu § 1.

unterliegt. Nennen wir s die Anzahl der Eigenschwingungen mit Wellenlängen zwischen ∞ und λ, so ist bekanntlich[1])

$$s = \frac{4\pi V}{3}\lambda^{-3}, \qquad (15)$$

wenn wir die oszillierende Zustandsgröße (Raumfunktion) als einen Skalar ansehen — nur so erhält man ein vernünftiges Resultat. Mit

$$\lambda^{-1} = \frac{\nu}{u} = \frac{mc\beta}{h\sqrt{1-\beta^2}} \qquad (16)$$

gibt (15)

$$s = \frac{4\pi V}{3}\,\frac{m^3c^3\beta^3}{h^3(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}. \qquad (17)$$

Daraus erhält man leicht für das gesuchte Energiequant der $s$ten Eigenschwingung:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_s = h\nu_s &= \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = mc^2\sqrt{1+\frac{J^2 s^{\frac{2}{3}}}{m^2c^2}} \\ &\left(J = h\left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}\right). \end{aligned}\right| \qquad (18)$$

J ist ein gewisses, nur von der Größe des Volumens, nicht von der Natur des Gases abhängiges Impulsquant. Für den in der Gastheorie allein in Betracht kommenden Fall sehr kleiner β-Werte ist es bequemer und gewohnter, wenn auch weniger konsequent, unter den ε_s nur die kinetischen Energien zu verstehen. Man erhält dann näherungsweise

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_s &= mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) = \\ &= mc^2\left(\sqrt{1+\frac{J^2 s^{\frac{2}{3}}}{m^2c^2}} - 1\right) = \frac{J^2}{2m}s^{\frac{2}{3}} = \\ &= (2m)^{-1}h^2\left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{2}{3}}s^{\frac{2}{3}}, \end{aligned}\right| \qquad (19)$$

was natürlich genau mit Einsteins Gleichung (8), S. 263 l. c. übereinstimmt.

Liegt, umgekehrt, β sehr nahe an 1, so erhält man aus (18) angenähert

$$\left.\begin{aligned} h\nu_s &= Jc\,s^{\frac{1}{3}} \\ \text{oder} \\ s &= \frac{4\pi V}{3}\,\frac{\nu_s^3}{c^3} \end{aligned}\right| \qquad (20)$$

d. i. — bis auf den berüchtigten „Polarisationsfaktor" 2 — die bekannte Formel für die Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung.

Die Verschiedenheit des Exponenten von s ($s^{\frac{2}{3}}$ in (19), $s^{\frac{1}{3}}$ in (20)) ist der zweite charakteristische Unterschied zwischen Hohlraumstrahlung und Gas. Die Erhöhung des Exponenten auf $\frac{2}{3}$ im Gebiete der langen Wellen ist eine Folge der Dispersion. Die Dispersion der Phasengeschwindigkeit ist nach (13) und (14) für lange Wellen sehr bedeutend, verschwindet dagegen praktisch für kurze Wellen, sobald β an 1 heranrückt. Dieses Verhalten ist gerade das entgegengesetzte wie bei den sogenannten elastischen Schwingungszweigen[1]) des festen Körpers, hat dagegen eine gewisse Ähnlichkeit mit den sogenannten optischen Schwingungszweigen[1]) des mehratomigen Festkörpers. Im Gebiet der langen Wellen ist die Übereinstimmung sogar vollkommen, indem hier wie dort die Frequenz von der Wellenlänge praktisch unabhängig, mithin die Phasengeschwindigkeit mit der Wellenlänge direkt proportional wird. Ob dieser Übereinstimmung eine tiefere Bedeutung zukommt, wird noch zu untersuchen sein.

Auf einen wesentlichen Unterschied zwischen unserem Ergebnis (19) für die Energiestufen und dem von Einstein benützten Ansatz müssen wir noch ausdrücklich hinweisen. Wir dürfen in (19) den Wert $s = 0$ nicht zulassen, während Einstein ihn zuläßt. Für den Ruhezustand des Moleküls, $\beta = 0$, wird nämlich nach (16) die Wellenlänge unendlich groß, während die Wellenlänge der langwelligsten Eigenschwingung von der Größenordnung $V^{\frac{1}{3}}$ ist. Überhaupt ist (19) für kleine s nur eine sehr grobe Näherung, weil das bekanntlich von (15) gilt. Das Spektralgesetz der niedersten Eigenfrequenzen hängt bekanntlich noch von der Form des Schwingungsvolumens ab. Ergebnisse, bei deren Herleitung die Inanspruchnahme der Verteilung (19) auch für kleine s wesentlich ist, wären daher mit großer Vorsicht aufzunehmen. Allgemein kann man nur sagen, daß solche Ergebnisse nach der hier vorgetragenen Theorie von der Gestalt des Gasvolumens wesentlich abhängen müssen.

Ich habe mich davon überzeugt, daß durch den Fortfall des Ruhezustands in der Einsteinschen Gastheorie keinerlei Schwierigkeit verursacht wird. Nur entfällt natürlich der von Einstein beschriebene Vorgang der „Kondensation". Der Entartungsparameter, bei uns τ, bei Einstein $\lambda = e^{-A}$, kann dann die Einheit überschreiten, bis zu dem Wert

1) Siehe z. B. L. Flamm, Physik. Zeitschr. **19**, 122, 1918. — Für die exakte Begründung bei beliebiger Gestalt des Volumens s. H. Weyl, Math. Ann. **71**, 441, 1912.

1) Vgl. z. B. den ausgezeichneten Bericht G. Heckmanns in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" **4**, 118, 1925.

$$\frac{1}{x_1} = e^{\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{4\pi V}{3}\right)^{-\frac{2}{3}}}. \qquad (21)$$

Ich möchte auf die näheren Einzelheiten im Augenblick nicht eingehen, sondern nur ausdrücklich aussprechen, daß mir die Zulassung des Ruhezustandes mit den Grundlagen der Theorie nicht vereinbar erscheint (aus dem obengenannten Grunde: weil ihm eine unendlich lange Phasenwelle entspricht).

Zu ernsthafteren Bedenken gibt Anlaß der Umstand, daß das Frequenzenspektrum (18) oder (19) ebenso wie schon das Dispersionsgesetz (13), (14) die Molekülmasse enthält, also nicht eine Eigenschaft des Volumens V an und für sich ist, sondern von der Qualität (hingegen nicht von der Quantität!) seines Inhaltes abhängt. Es genügt nicht etwa, sich zu denken, das spezielle Molekül sei durch seine Eigenart (Masse) mitbestimmend für die Frequenz ν des Vorganges, von welcher die Phasengeschwindigkeit u dann in universeller Weise abhänge. Letzteres trifft nämlich nicht zu. Bezeichne

$$\nu_0 = \frac{mc^2}{h}$$

die Ruhfrequenz des Moleküls, so ergibt sich aus (13) und (14) das explizite Dispersionsgesetz

$$u = \frac{c\nu}{\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}. \qquad (22)$$

Das Dispersionsgesetz selbst ist also von der Ruhfrequenz abhängig, diese tritt darin ein bißchen wie eine Resonanzfrequenz auf. Die universelle Strahlung als deren „Signale" oder vielleicht Singularitäten die Korpuskeln auftreten sollen, ist also etwas ganz wesentlich Komplizierteres als etwa die Wellenstrahlung der Maxwellschen Theorie, und zwar nicht nur dadurch, daß sie überhaupt Dispersion zeigt, sondern besonders dadurch, daß das Dispersionsgesetz der Phasengeschwindigkeit für eine Wellengruppe noch davon abhängt, welche Art von Singularität die betreffende Gruppe von Wellen durch ihre Superposition erzeugt. Man wird dabei einerseits erinnert an das Verhalten von „Wellen mit endlicher Amplitude"; anderseits könnte man die Sache in Zusammenhang bringen mit dem Umstand, daß die de Broglieschen Phasenwellen einer geradlinig bewegten Korpuskel zwar ebene Wellen in dem Sinne sein können, daß die Flächen konstanter Phase Ebenen sind, aber sicherlich nicht in dem Sinne, daß der Schwingungszustand in allen Punkten einer solchen Ebene genau der nämliche ist.

§ 4. Berechnung von Mittelwerten und Schwankungen.

Hiefür ist die in § 2 dargestellte Methode besonders geeignet, wie schon aus den oben zitierten Arbeiten Darwins und Fowlers bekannt ist. Die e-Potenz (3) ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das System von „Besetzungszahlen" oder, in unserer Sprechweise, Quantenzahlen $n_1, n_2 \ldots n_s \ldots$ anzutreffen; natürlich nur, sofern diese Zahlenkombination nach (5) überhaupt zugelassen ist. Um den Mittelwert irgendeiner

$$f(n_1, n_2 \ldots n_s \ldots)$$

zu finden, hat man diese Funktion mit der e-Potenz (3) zu multiplizieren und mit dem Produkt genau so zu verfahren, wie früher mit der e-Potenz allein zur Auffindung der Zustandssumme Z verfahren wurde. Das Ergebnis, durch Z dividiert, liefert das gesuchte $\bar{f}$. Besonders einfach gestaltet sich auf diese Weise die Mittelwertsberechnung für irgendein Potenzprodukt der n_s. Die Multiplikation von (3) mit n_s läßt sich nämlich auffassen als die Differenzialoperation

$$-kT\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s}$$

oder mit Einführung der Variablen (6):

$$x_s \frac{\partial}{\partial x_s}.$$

Diese Äquivalenz bleibt aufrecht für beliebig häufige Iteration, sei es mit demselben, sei es mit verschiedenen s. Nun ist aber die vorstehende Operation mit der Integration (7) offenbar vertauschbar, d. h. man findet z. B.

$$\overline{n_s} = \frac{x_s}{Z}\frac{\partial Z}{\partial x_s} = \frac{\partial \lg Z}{\partial \lg x_s} = \frac{1}{k}\frac{\partial \Psi}{\partial \lg x_s}. \qquad (23)$$

Und für ein beliebiges Potenzprodukt

$$\overline{n_s n_t n_u \ldots} = \left(\frac{\partial}{\partial \lg x_s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_t}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_u}\right)\ldots\frac{\Psi}{k}. \qquad (24)$$

Ψ ist natürlich die Funktion (12). Die Indizes $s, t, u \ldots$ können beliebig zusammenfallen — doch muß die Verständigung hierüber selbstverständlich vor Ausführung der Differentiationen erfolgen, da deren Ergebnis dadurch beeinflußt wird.

Die strenge Durchführung der in (24) vorgeschriebenen Differentiationen an der Funktion (12) würde sich nun freilich sehr verwickelt gestalten, und zwar aus zwei Gründen. Erstens liefert der letzte Logarithmus in (12), der in Wahrheit nur ein unbedeutendes Korrektionsglied ist, Beiträge von unübersichtlicher Gestalt; zweitens ist die Größe r selbst nach (9′) eine Funktion der x_s, was beim Differentieren nach x_s zu berücksichtigen wäre. Aber auch dieser

Einfluß ist im allgemeinen höchst unbedeutend — die Abänderung eines einzelnen Pols $\left(z = \frac{1}{x_s}\right)$ ändert die Stelle des Sattelwertes im allgemeinen nur in ganz unmerklichem Maße.

Ich glaube, daß die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse vorläufig nicht genügendes Interesse bietet. Setzt man sich darüber hinweg, so liefert nur das erste Glied in (12) einen Beitrag zu den Mittelwerten, d. h. man hat

$$\overline{n_s n_t n_u \cdots} = -\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_s}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_t}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \lg x_u}\right)\cdots \sum_{s=1}^{\infty} \lg (1 - \gamma x_s). \tag{25}$$

So ergibt sich z. B.

$$\overline{n_s} = \frac{\gamma x_s}{1 - \gamma x_s}$$

$$\overline{n_s^2} = \frac{\gamma x_s (1 + \gamma x_s)}{(1 - \gamma x_s)^2} \qquad \overline{n_s n_t} = \frac{\gamma^2 x_s x_t}{(1 - \gamma x_s)(1 - \gamma x_t)}$$

$$\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2 = \frac{\gamma x_s}{(1 - \gamma x_s)^2} = \overline{n_s}(\overline{n_s} + 1)$$

$$\frac{\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2}{(\overline{n_s})^2} = 1 + \frac{1}{\overline{n_s}}$$

Der Ausdruck für $\overline{n_s}$ stimmt mit Gleichung (11) S. 263 bei Einstein, l. c. überein. — Der Ausdruck für das relative Schwankungsquadrat ist ein Spezialfall der l. c. S. 9 auf ganz andere Weise (durch eine Hilfsbetrachtung mit semipermeablen Wänden) gewonnenen Gleichung (34a). Die Spezialisierung besteht darin, daß es sich bei uns hier um die Schwankung der in einer einzigen „Zelle" enthaltenen Molekülzahl handelt, so daß an Stelle der reziproken Zellenzahl die Einheit auftritt.

Aber auch der allgemeine Ausdruck für die Schwankung der Gesamtzahl der in einem kleineren oder größeren „Zellaggregat" enthaltenen Moleküle ist in den obigen Formeln enthalten, sogar in noch etwas größerer Allgemeinheit als a. a. O., da die gedanklich zusammengefaßten Zellen durchaus nicht „benachbart" zu sein brauchen, sondern ganz bunt und willkürlich herausgegriffen sein können. Beziehe sich das Zeichen $\sum_s$ auf ein solches Zellaggregat, so ergibt sich leicht aus den obigen Formeln für $\overline{n_s^2}$ und $\overline{n_s n_t}$:

$$\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2 - \left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2 = \sum_s \overline{n_s}\left(\overline{n_s} + 1\right).$$

Mithin

$$\frac{\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2 - \left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2}{\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2} = \frac{\sum_s \left(\overline{n_s}\right)^2}{\left(\sum_s \overline{n_s}\right)^2} + \frac{1}{\sum_s \overline{n_s}}. \tag{26}$$

Sind die Zellen hinreichend „benachbart", so daß x_s und $\overline{n_s}$ innerhalb des Aggregates näherungsweise übereinstimmen, so ist der erste Quotient rechter Hand die reziproke Zellenzahl.

Wir benützen die Ergebnisse (25) noch dazu, um — hintendrein — die Größenordnung des in (12) vernachlässigten letzten lg abzuschätzen. Das für $\overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2$ gefundene Resultat zeigt, daß

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}\lg\left(2\pi\gamma \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x_s}{(1 - \gamma x_s)^2}\right) = \\ &= \frac{1}{2}\lg 2\pi + \frac{1}{2}\lg\left[\sum_{s=1}^{\infty} \overline{n_s}(\overline{n_s} + 1)\right] \\ &= \frac{1}{2}\lg 2\pi + \frac{1}{2}\lg\left[n + \sum_{s=1}^{\infty} (\overline{n_s})^2\right] \\ &< \lg(n+1) + \frac{1}{2}\lg 2\pi. \end{aligned}\right| \tag{27}$$

Daher ist dieses Glied gegen das in (12) vorhergehende Glied $(n+1)\lg\gamma$ jedenfalls so lange ganz zu vernachlässigen, als der Entartungsparameter γ nicht nahezu gleich 1 geworden ist. Letzteres ist erst bei ziemlich starker Entartung der Fall. Dort müßte also eine genauere Abschätzung Platz greifen, die möglicherweise zeigen wird, daß unser Zusatzglied dort nicht mehr ganz belanglos ist. — Übrigens ist die vorstehende Abschätzung überhaupt nur eine Plausibilitätsbetrachtung — ein strenger Beweis dürfte die mit Vernachlässigung des abzuschätzenden Gliedes erhaltenen Resultate nicht verwenden.

§ 5. Über die Möglichkeit, Moleküle oder Lichtquanten durch Interferenz ebener Wellen darzustellen.

An den Überlegungen de Broglies, l. c., berührt im ersten Augenblick etwas unheimlich, daß die Phasenwelle der Korpuskel als eine ebene Welle betrachtet wird. Es ist ohne weiteres klar, daß man durch Superposition einer großen Zahl ebener Wellen mit gemeinsamer Wellennormale und nahe benachbarter Frequenz ein „Signal" erzeugen kann, welches fast ausschließlich auf eine dünne planparallele „Schnitte" des Gesamtraumes beschränkt ist. Dagegen ist man vielleicht einen Augenblick im Zweifel, ob und wie es möglich ist, das Signal auf einen in allen drei Richtungen kleinen Raumteil zu beschränken.

Man erreicht dies nun nach Debye[1]) und v. Laue[2]) dadurch, daß man in der einen ebenen Wellenfunktion, von welcher man ausging, nicht nur die Frequenz, sondern auch die Wellennormale über einen kleinen Bereich, einen kleinen Raumwinkel $d\omega$ variieren läßt und ein Kontinuum infinitesimaler Wellenfunktionen innerhalb dieses Frequenz- und Wellennormalenbereiches zusammenintegriert.

Allerdings ist nach den klassischen Wellengesetzen natürlich nicht zu erreichen, daß das so erzeugte „Modell eines Lichtquants" — das übrigens immerhin viele Wellenlängen in jeder Richtung mißt — auch dauernd beisammen bleibt. Vielmehr zerstreut es sich nach Durchlaufen eines Brennpunktes auf immer größere Räume.

Wenn man durch eine quantentheoretische Modifikation der klassischen Wellengesetze diese letzte Folgerung vermeiden könnte, so schiene ein Weg zur Befreiung von dem Lichtquantendilemma angebahnt.

§ 6. Zusammenfassung.

Die wahre Bedeutung der Einsteinschen Gastheorie ist die, daß das Gas als ein System mit linearen Eigenschwingungen aufzufassen sei, ähnlich wie ein Strahlungsvolumen oder ein fester Körper. Während aber beim Strahlungsvolumen unendlich viele Eigenschwingungen vorliegen ohne irgendeine Beschränkung der Quantenzahlen, beim festen Körper endlich viele, wieder ohne Quantenzahlenbeschränkung, hat das Gas zwar unendlich viele Eigenschwingungen, doch ist für einen bestimmten „materiell abgeschlossenen" Gaskörper die Summe der Quantenzahlen konstant, da sie — in der geläufigen Sprechweise — der Molekülzahl entspricht.

Das Frequenzenspektrum des Gaskörpers erhält man nach de Broglie durch Quantisierung der stehenden Phasenwellen, die in dem Volumen V möglich sind, ganz nach der bekannten Methode von Jeans und Debye. Daß sich dabei doch ein etwas anderes Frequenzspektrum ergibt (ν_s proportional $s^{3/2}$ statt $s^{1/2}$), kommt durch die Dispersion der Phasenwellen zustande.

Sobald in einem bestimmten Fall experimentelle Tatsachen dazu nötigen, auf eine Klasse von Gegenständen die Bosesche Statistik anzuwenden (was natürlich im Falle des Gases noch keineswegs feststeht), hat man nach meinem Dafürhalten daraus den Schluß zu ziehen, daß diese Klasse von Gegenständen nicht eigentliche Individuen, sondern energetische Erregungszustände sind. Die Bosesche Statistik erscheint dann nur als ein Durchgangsstadium und kann durch „natürliche" Statistik, angewendet auf eine andere Klasse von Gegenständen, ersetzt werden.

(Eingegangen 15. Dezember 1925.)

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 755, 1909.
2) M. v. Laue, ebendort **44**, 1202, 1914 (§ 2 der schon oben zitierten Arbeit).

Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen.

Von W. Dällenbach.

Zusammenfassung.

Für einen Stromkreis bestehend aus Gleichspannungsquelle, Vorschaltdrosselspule, Vorschaltwiderstand und Gasstrecke, alle in Reihe geschaltet, hat Kaufmann[1]) zwei Bedingungen angegeben, die erfüllt sein müssen, damit in dem Leiterkreise Stabilität bestehen kann. Bei der Herleitung dieser Bedingungen werden der Einfluß der Vorschaltdrosselspule und die Induktivität des Verschiebungsstromes durch die Gasstrecke vernachlässigt. Eine einfache Rechnung, welche diese Vernachlässigungen vermeidet, ergibt folgendes:

1. Vier Ungleichungen stellen das System der notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür dar, daß in dem die Gasstrecke enthaltenden Leiterkreis Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen besteht.

2. Unter diesen vier Ungleichungen ist die eine von den Kaufmannschen Bedingungen als solche, die andere als Sonderfall enthalten.

3. Bei fallender Charakteristik der Gasentladung wird durch Vergrößern des Vorschaltwiderstandes oder der Vorschaltdrosselspule über eine gewisse Grenze hinaus die Stabilität zerstört. Insbesondere ist eine Gasentladung mit fallender Charakteristik in Serie mit unendlich großem Vorschaltwiderstand, wie er durch eine im Sättigungsgebiet betriebene Elektronenröhre verwirklicht werden kann, immer labil.

4. Für die eingangs erwähnte einfachste Schaltung und für eine zweite damit äquivalente Schaltung läßt sich zeigen, daß für Neigungen der fallenden Charakteristik größer als ein bestimmter von den Induktivitäten des Entlade- und des Verschiebungsstromes durch die Gasstrecke und der Kapazität der Gasstrecke allein abhängiger Grenzwert stabile Meßpunkte unmöglich sind, gleichgültig wie die Daten im äußeren Kreis gewählt werden. Es ist das eine Erklärung dafür, weswegen es sowohl bei der Glimmentladung, wie beim Lichtbogen auf keine

1) W. Kaufmann, Elektrodynamische Eigentümlichkeiten leitender Gase. Ann. d. Phys. **3**, 173, 1900.

Weise gelingen will, eine Stromstärke unterhalb eines gewissen Minimalwertes stabil aufrecht zu erhalten. Eine numerische Abschätzung zeigt, daß bei der Glimmentladung diese Grenzneigung bei Stromwerten sehr nahe unterhalb dem Spannungsminimum (normaler Kathodenfall) liegen muß.

Es ist eine verbreitete Ansicht, um auf der fallenden Charakteristik einer Gasentladung stabile Meßpunkte zu erhalten, genüge es, den Vorschaltwiderstand der Gasstrecke größer zu wählen, als die Neigung der Charakteristik. Danach sollte man erwarten, daß mit einer im Gebiete des Sättigungsstromes betriebenen Elektronenröhre es möglich wäre, eine fallende Charakteristik bis zu beliebig großen Neigungen messend zu verfolgen. Versuche zeigen aber, daß das nicht zutrifft, daß ganz im Gegenteil mit der angegebenen Schaltung stabile Meßpunkte auf fallender Charakteristik überhaupt nicht möglich sind. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine genauere theoretische Behandlung der Stabilitätsbedingungen in Aussicht gestellt, die nun Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist.

In der Schaltung der Fig. 1 besteht zwischen der Anodenplatte A und der Kathodenplatte K eine Gasentladung, die angedeutet sei durch das Bündel der ausgezogenen Pfeile. i_e sei

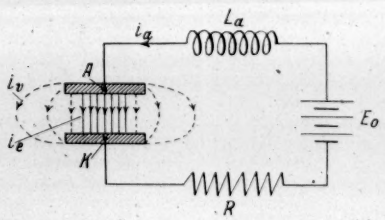


Fig. 1.

ihre Stromstärke. Bedeutet i_a den Strom im äußeren Kreise und i_v den gesamten Verschiebungsstrom des von A nach K gehenden und sich zeitlich ändernden elektrischen Flusses, so gilt

$$i_a = i_e + i_v. \tag{1}$$

Es ist also

$$i_v = \frac{dq}{dt}, \tag{2}$$

wo q die auf der Anodenplatte befindliche positive Ladung bedeutet. Mit diesen Gleichungen (1) und (2) ist bereits eine wesentliche — von den wirklichen Verhältnissen sich entfernende — vereinfachende Annahme getroffen. Es wird nämlich vorausgesetzt, daß zeitlich sich ändernde elektrische Ladungen allein auf den Elektrodenplatten vorkommen. In Wirklichkeit treten sowohl bei der schwingenden Glimmentladung, wie beim schwingenden Lichtbogen zeitlich veränderliche Raumladungen auf, so daß im Falle von Schwingungen sowohl i_e, wie i_v über die Gasstrecke von Querschnitt zu Querschnitt sich ändern. Man hätte es also bei der Frage der Stabilität von Gasentladungen eigentlich mit einem schwingungsfähigen System von unendlich vielen Freiheitsgraden zu tun. Durch die getroffene Vereinfachung reduziert sich das Problem auf eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden. Nur stimmt natürlich der für die Kapazität der Gasstrecke maßgebende Plattenabstand nicht mit dem wirklichen Elektrodenabstand überein, sondern muß z. B. bei der Glimmentladung ein wenig kleiner gewählt werden als die Breite der Ionisationszone, über die zur Hauptsache das Spannungsgefälle (Kathodenfall) auftritt.

Für einen von Plattenmitte zu Plattenmitte durch die Gasstrecke geradlinig laufenden und über den äußeren Leiterkreis sich schließenden Integrationsweg ist das Linienintegral der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{e}$

$$-E_0 + Ri_a + \Delta = -L_a \frac{di_a}{dt} - L_e \frac{di_e}{dt} - L_v \frac{di_v}{dt} \tag{3}$$

Hierin bedeuten E_0 die zeitlich konstante elektromotorische Kraft, R den Ohmschen Widerstand im Kreis, $\Delta = \int_A^K \mathfrak{e}\, dl$ den Beitrag zum Integral über die Gasstrecke A—K, L_a die Selbstinduktion im äußeren Kreis und die zwei letzten Terme der rechten Seite die Induktionsspannung des Entlade- bzw. des Verschiebungsstromes auf den ganzen geschlossenen Integrationsweg bezogen. Ein gewisser Anteil dieser Induktionsspannnng wird auf die Gasstrecke A—K des Integrationsweges entfallen, so daß in

$$\Delta = \frac{q}{C} - \lambda_e \frac{di_e}{dt} - \lambda_v \frac{di_v}{dt} \tag{4}$$

die Koeffizienten $\lambda_e < L_e$ und $\lambda_v < L_v$ sein müssen. Für den Fall, daß die induzierende Wirkung von i_e und i_v auf den äußeren Kreis zu vernachlässigen ist, würden $\lambda_e = L_e$ und $\lambda_v = L_v$ werden. C ist die Kapazität der Gasstrecke. Da wir, ausgehend vom stationären Gleichgewichte, nach der Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen fragen, genügt es, die fallende Charakteristik der Entladung, durch

[1]) W. Dällenbach, Zur Phänomenologie des Funkenpotentials und der Glimmentladung. Physik. Zeitschr. **26**, 485, 1925.

die Tangente im betrachteten Zustandspunkte zu ersetzen

$$A_0 - A = \alpha i_e. \tag{5}$$

Mit dieser Gleichung wird eine weitere vereinfachende Annahme eingeführt. Die Spannung A herrscht nämlich exakt nur längs der Strecke A—K in der Achse der Entladung. Über Plattenabstände außerhalb der Achse ist die Spannung verschieden von A wegen des in der Gasstrecke auftretenden Skineffektes. Von diesem Skineffekt sehen wir ab, indem wir annehmen i_e und A seien zusammengehörige Werte der statischen Entladecharakteristik.

Die Gleichungen (1) bis (5) erlauben bei gegebenen Anfangsbedingungen die Bestimmung der fünf Unbekannten i_a, i_e, i_v, q und A. Versteht man unter diesen Größen ihre Abweichungen von den Werten bei Gleichgewicht, so sind in der Gleichung (3) E_0 und in Gleichung (5) A_0 zu streichen. Wird vermöge (1) i_v in (2), (3) und (4) eliminiert und aus (5) A in (3) und (4) eingesetzt, so resultieren aus (1) bis (5) für i_a, i_e und q die drei Gleichungen

$$\frac{dq}{dt} - i_a + i_e = 0, \tag{6}$$

$$\left[\lambda_e (L_a + L_v) - \lambda_v (L_a + L_e)\right] \frac{di_a}{dt} + (L_e - L_v)\frac{q}{C} + R(\lambda_e - \lambda_v) i_a + \alpha \left[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)\right] i_e = 0, \tag{7}$$

$$-\left[\lambda_e (L_a + L_v) - \lambda_v (L_a + L_e)\right] \frac{di_e}{dt} + (L_a + L_v)\frac{q}{C} + R\lambda_v i_a + \alpha \left[L_a + L_v - \lambda_v\right] i_e = 0. \tag{8}$$

Macht man für die Variablen den Ansatz e^{rt}, so berechnet sich r aus der charakteristischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} r & -1 & \alpha \dfrac{L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)}{N} \\ \dfrac{L_e - L_v}{CN} & r + \dfrac{R(\lambda_e - \lambda_v)}{N} & \\ -\dfrac{L_a + L_v}{CN} & -\dfrac{R\lambda_v}{N} & r - \alpha \dfrac{L_a + L_v - \lambda_v}{N} \end{vmatrix} = 0.$$

Hierin ist für $\lambda_e (L_a + L_v) - \lambda_v (L_a + L_e)$ abkürzend N gesetzt. Also eine Gleichung dritten Grades

$$r^3 + \frac{1}{N}\left[R(\lambda_e - \lambda_v) - \alpha (L_a + L_v - \lambda_v)\right] r^2 + \frac{1}{NC}\left[L_a + L_e - R\alpha C\right] r + \frac{R - \alpha}{NC} = 0.$$

Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen besteht nun immer dann und nur dann, wenn alle Wurzeln dieser kubischen Gleichung negative Realteile haben. Die vier Bedingungen dafür sind aus andern Problemen, z. B. aus der Theorie der Fliehkraftregler[1]) *bekannt. Für die Gleichung*

$$r^3 + ar^2 + br + c = 0$$

lauten sie

$$a > 0; \quad b > 0; \quad c > 0; \quad ab > c.$$

Da λ_e und L_e, bzw. λ_v und L_v nur wenig voneinander abweichen und die Induktionskoeffizienten λ_v und L_v des diffuseren Verschiebungsstromes kleiner sind als die Induktionskoeffizienten λ_e und L_e des räumlich zusammengedrängteren Entladestromes, so ist die Annahme berechtigt, es sei $N > 0$, wie man bequem erkennt, wenn man N in die Form bringt

$$N = (\lambda_e - \lambda_v) L_a + \lambda_e (L_v - \lambda_v) - \lambda_v (L_e - \lambda_e).$$

Die vier Ungleichungen für Stabilität lauten dann in unserem Fall

$$R(\lambda_e - \lambda_v) > \alpha (L_a + L_v - \lambda_v), \tag{9}$$

$$L_a + L_e > R\alpha C, \tag{10}$$

$$R > \alpha, \tag{11}$$

$$\left[R(\lambda_e - \lambda_v) - \alpha (L_a + L_v - \lambda_v)\right](L_a + L_e - R\alpha C) > N(R - \alpha). \tag{12}$$

Falls die Ungleichung (11) erfüllt ist, gilt für $N > 0$ auch $c = N(R - \alpha) > 0$ und das Produkt ab muß daher als Folge von (12) positiv sein. Eine der Ungleichungen entweder (9) oder (10) ist daher überflüssig. Sofern nur $N > 0$ ist, bleiben noch drei Ungleichungen, die das System der notwendigen und hinreichenden Bedingungen für Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen darstellen. (11) ist die in der Literatur oft diskutierte Kaufmannsche Bedingung. Die Ungleichungen (10) und (12) degenerieren beide für $L_a = L_v = \lambda_v = 0$ und $L_e = \lambda_e$ zu der zweiten Ungleichung

$$\frac{1}{RC} - \frac{\alpha}{L_e} > 0,$$

die Kaufmann seinerzeit auch angegeben hat. Die Ungleichung (9) endlich ist für diesen speziellen Fall von selbst erfüllt.

Betrachtet man den Widerstand R und die Selbstinduktion L_a im äußeren Kreise als die unabhängig Veränderlichen x und y und fragt

[1]) Vgl. Föppl, Technische Mechanik, Bd. 6, S. 305, 1918.

nach Wertepaaren (x, y), für welche diese Ungleichungen (9) bis (12) erfüllt sind, so ist es zweckmäßig, in einem (x, y)-Koordinatensystem (Fig. 2), die ihnen entsprechenden Kurven

$$(\lambda_e - \lambda_v)\, x = \alpha\, y + \alpha\,(L_v - \lambda_v), \tag{13}$$

$$y + L_e = \alpha C x, \tag{14}$$

$$x = \alpha, \tag{15}$$

$$\begin{aligned}&[(\lambda_e - \lambda_v)\, x - \alpha\,(y + L_v - \lambda_v)]\,(y + L_e - \alpha C x)\\ &= [\lambda_e (y + L_v) - \lambda_v (y + L_e)]\,(x - \alpha)\end{aligned} \tag{16}$$

einzutragen. Gleichung (16) lautet geordnet:

$$\left.\begin{aligned}&C\,(\lambda_e - \lambda_v)\, x^2 - \alpha C\, x y + y^2 -\\ &- \left[\alpha C\,(L_v - \lambda_v) + \frac{\lambda_e}{\alpha}\,(L_e - L_v)\right] x\\ &+ (L_e - \lambda_e + L_v)\, y + L_v\,(L_e - \lambda_e) = 0,\end{aligned}\right| \tag{17}$$

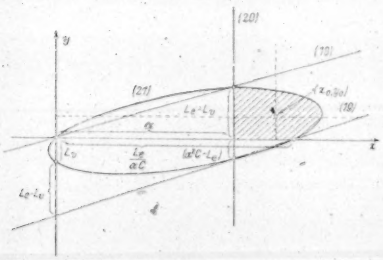


Fig. 2.

Zur bequemeren Diskussion nehmen wir an, es seien $L_v = \lambda_v$ und $L_e = \lambda_e$, d. h. es seien die induzierenden Wirkungen von Entladestrom i_e und Verschiebungsstrom i_v auf den äußeren Leiterkreis zu vernachlässigen, es bestehe keine in Betracht fallende magnetische Kopplung von i_a mit i_e bzw. i_v. Es ist dann mit Sicherheit

$$N = (L_e - L_v)\, L_a > 0$$

und die Gleichungen (13), (14), (15) und (17) vereinfachen sich zu:

$$(L_e - L_v)\, x - \alpha y = 0, \tag{18}$$

$$\alpha C x - y - L_e = 0, \tag{19}$$

$$x - \alpha = 0, \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned}&C\,(L_e - L_v)\, x^2 - \alpha C\, x y + y^2 -\\ &- \frac{L_e}{\alpha}\,(L_e - L_v)\, x + L_v\, y = 0.\end{aligned}\right| \tag{21}$$

Für den Kegelschnitt (21) gelten die folgenden Aussagen: Er geht durch den Nullpunkt und schneidet die y-Achse im Punkte

$$(x = 0;\ y = -L_v).$$

Die Schnittpunkte

$$(x = \alpha;\ y = L_e - L_v) \text{ und } (x = \alpha;\ y = \alpha^2 C - L_e)$$

der Geraden (20) mit den Geraden (18) und (19) sind auch Punkte des Kegelschnittes (21). Endlich haben der Kegelschnitt und die Gerade (19) mit der x-Achse den gemeinsamen Schnittpunkt

$$\left(x = \frac{L_e}{\alpha C};\ y = 0\right).$$

Damit sind fünf Punkte des Kegelschnittes angegeben, durch die er wie in Fig. 2 konstruierbar ist.

Die allgemeine Gleichung zweiten Grades

$$a x^2 + 2 b x y + c y^2 + 2 d x + 2 e y + f = 0$$

stellt für $a > 0$ und

$$b^2 - ac < \text{bzw.} > 0 \tag{22}$$

eine Ellipse bzw. Hyperbel dar, die reell ausfällt, solange

$$\gamma = a e^2 + c d^2 - 2 b d e + (b^2 - ac) f > 0 \tag{23}$$

ist. Im Fall von Gleichung (21) ist

$$b^2 - ac = \tfrac{1}{4}\alpha^2 C^2 - C\,(L_e - L_v) \tag{24}$$

und

$$\gamma = \tfrac{1}{4}\,(L_e - L_v)^2 \left[\left(\frac{L_e}{\alpha}\right)^2 - L_v C\right]. \tag{25}$$

Für kleine Werte von α, d. h. für schwache Neigung der fallenden Charakteristik ist also der Kegelschnitt (21) eine reelle Ellipse. Zurückgreifend auf die Ungleichungen (9) bis (12) erkennt man, daß die ihnen genügenden Wertepaare (x, y), also die zu stabilen Meßpunkten gehörenden Daten $x = R$ und $y = L_a$ des äußeren Kreises in der Fig. 2 dargestellt werden durch die Punkte des schraffierten Flächenstückes im Innern der Ellipse.

Wie ändert sich dieses Stabilitätsgebiet, wenn die Neigung α von negativen Werten (also steigender Charakteristik) über Null nach positiven Werten anwächst? Für negative Werte von α, wie für $\alpha = 0$ liegt der ganze positive Quadrant im stabilen Gebiete, d. h. es besteht Stabilität, welches auch die Daten R und L_a im äußeren Kreise sind. Für kleine positive Werte von α, d. h. für schwach fallende Charakteristik ergeben sich Verhältnisse wie in Fig. 3, die mit zunehmender Steilheit α der fallenden Charakteristik übergeht in Fig. 2, um sich schließlich für

$$\alpha^2 = \alpha_x^2 = \frac{2 L_e - L_v}{C} \tag{26}$$

dem Zustande Fig. 4 zu nähern, in welcher das stabile Gebiet bis auf Null zusammengeschrumpft ist. Für Werte $\alpha > \alpha_x$ bleibt es dauernd Null, denn von dieser Grenzneigung an sind es nun

eine der bis dahin noch nicht ausgenützten Ungleichungen (9) oder (10) bzw. (18) oder (19), welche die Stabilität ausschließen. An Stelle

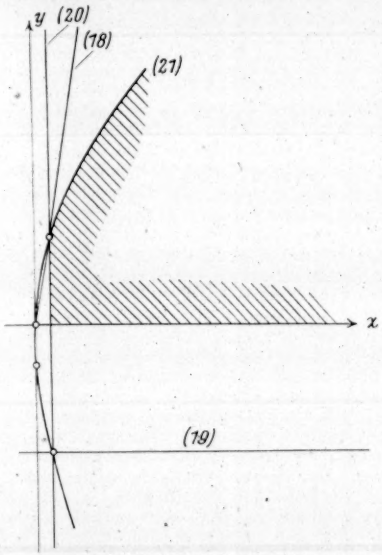


Fig. 3.

von (18) und (19) könnte daher auch die eine Ungleichung $\alpha < \alpha_x$ treten.

Oberhalb einer von der Kapazität der Gasstrecke und den Induktivitäten des

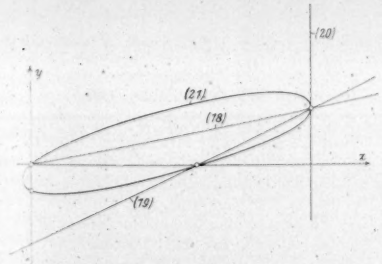


Fig. 4.

Verschiebungs- und des Entladestromes abhängigen Grenzneigung sind auf fallender Charakteristik stabile Meßpunkte nicht mehr möglich, unabhängig davon, in welcher Weise auch immer der Vorschaltwiderstand und die Vorschaltdrosselspule der Gasstrecke gewählt werden. Es steht das in Einklang mit der Tatsache, daß unterhalb einer gewissen Minimalstromstärke es mit keinen Mitteln gelingen will, einen Lichtbogen, z. B. einen Quecksilberlichtbogen aufrecht zu erhalten. Daß der Abreißvorgang mit dem Einsetzen von Schwingungen verbunden ist, erhellt daraus, daß eine parallel zu einem in der Nähe der Minimalstromstärke betriebenen Lichtbogen geschaltete Funkenstrecke mehrmals durch ihr Ansprechen Überspannungen anzeigen kann, bevor der Bogen, begleitet von einer weiteren Überspannung abreißt. Auch bei der Glimmentladung treten, wie ich früher mitgeteilt[1]) habe, bei einer Stromdichte nur wenig unterhalb des normalen Kathodenfalles Schwingungen auf, die wir in keiner Weise vermeiden konnten und die ein stabiles Verfolgen der fallenden Charakteristik zu kleineren Stromwerten verunmöglichten.

Die Ellipsenkonstruktion der Fig. 2 bis 4 ist nur so lange zutreffend, als die Ungleichungen (22) und (23) erfüllt bleiben. Berücksichtigt man die Gleichungen (24) und (25), so ergeben sich daraus für α die weiteren Ungleichungen

$$\alpha^2 > \alpha_1^2 = \frac{4\,(L_e - L_v)}{C} \qquad (27)$$

und

$$\alpha^2 < \alpha^2{}_2 = \frac{L_e^2}{L_v C}. \qquad (28)$$

Da andererseits

$$\alpha_x^2 = \frac{2L_e - L_v}{C} = \alpha_1^2 - \frac{2L_e - 3L_v}{C} = \alpha_2^2 - \frac{1}{L_v C}(L_e - L_v)^2$$

ist, so folgt, daß für Werte $\alpha < \alpha_x$ die Ungleichung (28) und solange $L_v < \frac{2}{3} L_e$ auch die Ungleichung (27) in dem Sinne erfüllt sind, als der Kegelschnitt (21) im ganzen stabilen Gebiet $0 < \alpha < \alpha_x$ eine reelle Ellipse ist. Für $L_v > \frac{2}{3} L_e$ geht für größere Werte von α die Ellipse in eine reelle Hyperbel über, deren Diskussion in analoger Weise möglich ist.

Der Fig. 2 läßt sich noch folgendes entnehmen. Variiert man bei festgehaltener Vorschaltdrosselspule $L_a = y_0$ die elektromotorische Kraft E_0 und den Vorschaltwiderstand $R = x$

[1]) a. a. O.

derart, daß beginnend mit $R = 0$ über $R = \alpha$ bis $R = \infty$ im Strom-Spannungsdiagramm der Entladung (Fig. 5) die Widerstandsgerade die fallende Charakteristik stets im selben Zustandspunkte P schneidet, so besteht zunächst von $R = 0$ bis $R = \alpha$ Labilität, von $R = \alpha$ innerhalb eines endlichen Winkelraumes, d. h. bis zu dem größeren der Werte $x = R$, die sich aus Gleichung (21) für $y = x_0$ ergeben, Stabilität und für noch größere Werte von R wird die Entladung wieder labil. Insbesondere für einen Vorschaltwiderstand $R = \infty$, wie er sich durch eine im Sättigungsgebiet betriebene Elektronenröhre verwirklichen läßt, ist die Entladung auf fallender Charakteristik immer labil. Das haben wir im Fall der Glimmentladung beobachten können. Legt man aber bei dieser Schaltung

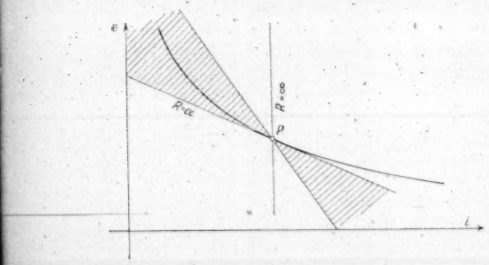


Fig. 5.

parallel zur Gasstrecke einen Dämpfungszweig, bestehend aus einer Drosselspule L_a und einem Widerstand R, so ist die Stabilisierung möglich. Da über die Elektronenröhre keine Wechselströme fließen können, gehen beim Einsetzen von Schwingungen die zeitlich veränderlichen Stromkomponenten über den parallelen Dämpfungszweig. Es folgt so, daß diese letztere Schaltung bezüglich Stabilität völlig identisch ist mit der in dieser Mitteilung rechnerisch behandelten.

Läßt man bei festgehaltenem $R = x_0$ und festgehaltener elektromotorischer Kraft E_0 die Vorschaltdrosselspule $L_a = y$ von Null anwachsen, so entnimmt man wieder der Fig. 2, daß für Werte oberhalb eines gewissen aus Gleichung (21) sich ergebenden Grenzwertes Stabilität nicht mehr bestehen kann. Die Annahme, die Kaufmann einführt, die Vorschaltdrosselspule sei ohne Einfluß auf die Stabilitätsbedingungen, trifft also nicht zu. Seine Rechnung beschränkt sich — abgesehen von der weiteren Vernachlässigung des Verschiebungsstromes — in Wirklichkeit auf den Spezialfall $L_a = 0$.

Für die Glimmentladung soll die Größenordnung der Grenzneigung α_x abgeschätzt werden, bis zu der stabile Meßpunkte möglich sind. Zwei zueinander parallele kreisförmige Platten vom Radius a stehen sich in einem Abstande d gegenüber, der ungefähr mit der räumlichen Ausdehnung des Kathodengefälles (Dunkelraum) übereinstimme. Zwischen diesen Platten gehe eine Glimmentladung mit gleichmäßiger Stromdichte über. Die Kapazität ist dann angenähert

$$C = \frac{10^{-11}}{9} \cdot \frac{a^2}{4d} \text{ Farad};$$

a und d verstehen sich in Zentimetern. Berücksichtigt man nur das Magnetfeld, das die Glimmentladung innerhalb des durch die zwei Plattenebenen definierten scheibenförmigen Raumstückes erzeugt, so hat die Selbstinduktion der Strömung angenähert den Wert

$$L_e = 2 \cdot 10^{-9} d \left[\frac{1}{4} + \lg \left(\frac{a_\infty}{a} \right) \right] \text{ Henry.}$$

a_∞ ist dabei ein Radius, welcher der räumlichen Ausdehnung des äußeren Stromkreises (Rückleiter) Rechnung trägt. Berücksichtigt man nur den mit der Entladung räumlich zusammenfallenden Hauptanteil des Verschiebungsstromes, so folgt $L_v = L_e$ und damit

$$\alpha_x = \sqrt{\frac{L_e}{C}} = 60 \sqrt{2} \left(\frac{d}{a} \right) \sqrt{\frac{1}{4} + \lg \left(\frac{a_\infty}{a} \right)}.$$

Im Zusammenhang mit Aufnahmen von Glimmentladungscharakteristiken interessiert mehr als α_x die Größe $\bar{\alpha}_x = \frac{de}{dj}$, der Differentialquotient der Entladespannung e nach der Stromdichte j. Es ist

$$\bar{\alpha}_x = \pi a^2 \alpha_x = 60 \pi \sqrt{2} \cdot d a \sqrt{\frac{1}{4} + \lg \left(\frac{a_\infty}{a} \right)}.$$

Für $d = 1$ cm, $a = 5$ cm und $a_\infty = 100$ cm, folgt daraus

$$\bar{\alpha}_x = 2400 \text{ Volt. Amp.}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Zu einer Stromdichteabnahme von $\delta j = 10^{-4}$ Amp./cm² ergibt sich daraus eine Spannungszunahme von $\delta e = 0{,}24$ Volt. Meßpunkte auf der fallenden Glimmstromcharakteristik werden also bereits für Spannungen, die nur ganz wenig höher als das Minimum (normaler Kathodenfall) liegen, instabil. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß über den fallenden Ast der Entladungscharakteristik keine zuverlässig stabilen Beobachtungen bekannt sind. Im Gegensatz dazu sind für den Lichtbogen, wo auf fallender Charakteristik zu bedeutend größeren Strömen bedeutend kleinere Spannungen gehören, stabile Meßpunkte bequem erreichbar. Die Induktivität L_e und damit die Grenzneigung

α_k müssen sich vergrößern lassen durch Verwenden von Elektrodenplatten aus Eisen, wie ich sie bei früher[1]) erwähnten Versuchen benutzt habe.

In der Literatur werden von H. Geffcken[2]) Versuche über die Stabilität der Glimmentladung beschrieben. Er findet bei abnehmendem Strome auf dem fallenden Aste der Charakteristik stabile Meßpunkte bis zu einer Spannung, die einige Volt höher liegt als der normale Kathodenfall. Im „Springpunkte" schlägt dann diese kontinuierliche Entladung plötzlich um, und es treten Intermittenzen auf. Nach der hier gegebenen Abschätzung der Grenzneigung α_k könnte man vermuten, daß die Schwingungen schon früher einsetzen und im „Springpunkte" übergehen aus sogenannten Schwingungen erster Art (ohne Intermittenzen) in solche zweiter Art (mit Intermittenzen). Läßt Geffcken umgekehrt die Stromstärke von kleinen Werten zunehmen, so stellen sich von Anfang an Schwingungen ein, die dann bei einer bestimmten Stromdichte im „Reißpunkte" abreißen, so daß die Entladung kontinuierlich wird. Für die Berechnung des „Springpunktes", wenn er wirklich als die Stabilitätsgrenze gegenüber kleinen Schwingungen angesehen werden darf, sollte der in der vorliegenden Mitteilung gegebene Weg anwendbar sein. Dagegen handelt es sich beim „Reißpunkte" vermutlich um eine Erscheinung, die mit den dargelegten Stabilitätsbetrachtungen nichts zu tun hat. Die Frage der Stabilität einer kontinuierlichen Gasentladung gegenüber kleinen Schwingungen ist grundsätzlich verschieden von der Frage des Abreißens von endlichen Schwingungen und dem Übergang in die kontinuierliche Entladungsform. Der Umstand allein, daß „Springpunkt" und „Reißpunkt" endlich voneinander verschieden gefunden werden, läßt noch nicht auf Hysterese der Ionenvorgänge schließen.

In einer Arbeit von Herweg[3]) werden ebenfalls Messungen auf der fallenden Glimmstromcharakteristik bis einige Volt höher als das Minimum (normaler Kathodenfall) beschrieben. Die Schaltung ist folgende: die Gasstrecke, ferner eine durch Milliampèremeter und Telephon dargestellte Induktivität und eine besondere Kapazität, alle drei in Serie, bilden einen geschlossenen Schwingungskreis, der über einen hohen Widerstand von außen gespeist wird. Die Gasstrecke stellt vermöge ihrer Eigenkapazität und ihrer Eigeninduktivität selber einen Schwingungskreis dar. Es handelt sich also um eine Ineinanderschachtelung von zwei Schwingungskreisen, die über einen Dämpfungskreis gespeist werden, jedenfalls um ein System mit mehr Freiheitsgraden, als daß die Kaufmannschen Stabilitätsbedingungen oder deren hier gegebene Erweiterung ohne besondere Begründung anwendbar wären.

1) a. a. O.

2) H. Geffcken, Zündspannung und Stabilität der intermittierenden Glimmentladung. Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925.

3) J. Herweg, Physik. Zeitschr. **13**, 633, 1912.

(Eingegangen 19. Januar 1926.)

Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren.

Von J. Kudar.

Wie Millikan und Bowen, sowie Landé[1]) gezeigt haben, befolgen die Alkalidubletts relativistische Intervallformeln. Die Breite eines relativistischen Röntgendubletts ist (abgesehen von höheren Relativitätskorrektionen):

$$\Delta\nu_i = \frac{R\,\alpha^2 Z_i^4}{n_i^3\, k\,(k-1)}, \qquad (1)$$

worin R die Rydbergfrequenz, α die Feinstrukturkonstante, Z_i die effektive Kernladungszahl, n_i die effektive Hauptquantenzahl bedeutet; k und $k-1$ sind die azimutalen Quantenzahlen der beiden relativistischen Ellipsenbahnen. Nach Landé[2]) ergibt sich die Intervallformel der optischen Dubletts, wenn wir (1) mit dem Verhältnis der Verweilzeiten auf der inneren und äußeren Bahnschleife:

$$\frac{t_i}{t_a} = \frac{n_i^3 Z_a^2}{n_a^3 Z_i^2}$$

multiplizieren:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_i \cdot \frac{t_i}{t_a} = \frac{R\,\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3\, k\,(k-1)}. \qquad (2)$$

Für Bogenspektren ist $Z_a = 1$.

Diese Intervallformel wurde durch Landé für die optischen Dubletts und Tripletts von Li bis Ra^+ quantitativ bestätigt.

Es wurde der Einwand, der von seiten des Korrespondenzprinzips gegen die relativistische Deutung der optischen und Röntgenspektren erhoben sein kann, vielfach diskutiert. Es ergibt sich nämlich eine unrichtige Auswahlregel für die optischen und Röntgenterme, wenn wir den relativistischen Intervallformeln (1) und (2) die gewöhnliche, von der Theorie der mehrfach periodischen Systeme herrührende modellmäßige Bedeutung zueignen. Nach der gewöhnlichen

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **25**, 46, 1924.

2) l. c. S. 55.

Modellvorstellung gestattet das Korrespondenzprinzip die Quantenübergänge mit

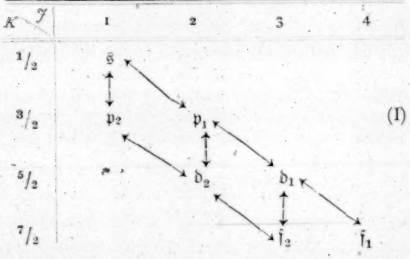
$$k \nearrow k+1 \quad , \qquad k \searrow k-1$$

worin k die in (1) und (2) eingehenden Azimutalquanten bezeichnet. So wären die Übergänge

$$p_2 \longleftrightarrow p_1, \quad d_2 \longleftrightarrow d_1 \text{ usw.}$$

erlaubt, eine Folgerung, der die Erfahrung widerspricht.

Im Gegenteil liefert die Neigungstheorie die empirisch richtige Auswahlregel:



(I)

Hier bedeutet K die (neigungstheoretische) azimutale Quantenzahl der s-, p-, d- usw. Serien und J (innere Quantenzahl) den Gesamtimpuls des Atoms $\left(\text{gemessen in } \frac{h}{2\pi}\right)$. Es gilt nach diesem Schema die folgende Regel für die Übergänge:

$$K \nearrow K+1 \qquad J \nearrow J+1 \quad J \quad J-1 \quad . \qquad \text{(A)}$$
$$K \searrow K-1$$

Die innere Quantenzahl (J) der Neigungstheorie ist gleich der azimutalen Quantenzahl (k) der relativistischen Theorie.

Die relativistische und die Neigungstheorie führen zu zwei verschiedene Formalismen, die verschiedene quasimechanische Bedeutung haben[1]). Das Korrespondenzprinzip spricht für das quasimechanische Modell der Neigungstheorie, demnach zwei verschiedene Neigungen des Rumpfimpulses (= Impulsmoment der K-Schale) zum Impulsmoment des Leuchtelektrons den beide Termen eines Dubletts entsprechen. In dem mechanischen Modell der relativistischen Theorie besitzt der Rumpf der Dublettatome kein resultierendes Impuls- und magnetisches Moment[2]). So erhält man die Breite des Dubletts aus der relativistischen Energiedifferenz zwischen einer n_k- und einer n_{k-1}-Bahn.

Da die Neigungstheorie den beiden Termen des Dubletts dieselbe azimutale Quantenzahl zuschreibt, folgt die Dublettstruktur aus der den verschiedenen Neigungen entsprechenden magnetischen Energiedifferenz. Roschdestwenski und Heisenberg[1]) haben vorgeschlagen, die Multiplettstruktur auf magnetische Wirkungen zwischen Leuchtelektron und Atomrest zurückzuführen. Die Rechnung, nachdem der Energiezuwachs im magnetischen Feld

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H})$$

beträgt ($\mathfrak{M}$ = magnetisches Moment des Rumpfes, $\mathfrak{H}$ = das vom Leuchtelektron induzierte Magnetfeld in der Nähe des Atomkernes) und $\mathfrak{H}$ durch das Biot-Savartsche Gesetz gegeben ist, ergibt die magnetische Intervallformel:

$$\Delta\nu_{\text{magn}} = \frac{R\alpha^2 Z_i^3}{n^3 K^2}\Delta m, \qquad (3)$$

worin K die azimutale Quantenzahl des Leuchtelektrons und Δm im Quantenmaß die Differenz der Komponente des Rumpfimpulses auf die Richtung von K in den zwei geneigten Stellungen bedeutet, also $\Delta m = 1$.

Obwohl der aus atomistischen Konstanten zusammengesetzte Faktor in (1) und (3) identisch ist ($= R\alpha^2$), gibt es zwei wesentliche Abweichungen zwischen der relativistischen und der magnetischen Intervallformel. Es steht nämlich im Nenner von (1): $k(k-1)$, statt dessen in (3): K^2. Da k ganze, und K halbe Zahlen bedeutet, unterscheidet sich K^2 von $k(k-1)$ um $^1/_4$. Außerdem wächst die relativistische Dublettbreite mit der zweiten bzw. vierten Potenz der abgeschirmten Kernladungszahl an, dagegen der magnetische Dublettabstand mit der dritten Potenz derselben proportional ist. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß bei der Ableitung der Formel (3) vorausgesetzt wurde, daß der Rumpf unendlich klein ist und das Leuchtelektron nicht in die Nähe des Rumpfes kommt. Da diese Annahme im allgemeinen nicht berechtigt ist, kann (3) die Abhängigkeit der magnetischen Dublettbreite von der effektiven Kernladungszahl nicht angeben.

Heisenberg hat die Breite des Lithium-$2p$-Dubletts nach (3) berechnet[2]); dabei wurde die abgeschirmte Kernladung $Z_i = 1$ und $K = \frac{3}{2}$ gleichgesetzt.

Bald wurde erkannt, daß die relativistischen

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **32**, 841, 1925.
2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **31**, 373 u. 765, 1925.

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **8**, 273, 1922.
2) l. c. S. 285—287. — Vgl. auch A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **24**, 88, 1924.

Intervallformeln für die Dublettspektren allgemein gültig sind[1]). Da die (wenigstens unter den erwähnten vereinfachenden Voraussetzungen abgeleitete) magnetische Intervallformel von der empirisch bewährten relativistischen Dublettbreite wegen Z_i^3 beträchtlich abweicht, hat man darauf verzichtet, die absoluten Intervalle der Multipletts durch die (magnetische) Wechselwirkung zwischen Atomrumpf und Leuchtelektron zu erklären.

Im Falle $Z_i = 1$ ist die relativistische Formel:

$$\Delta\nu_{\text{rel}} = \frac{R\alpha^2}{n^3 k(k-1)}; \quad (k = 2, 3, \ldots). \quad (4)$$

die magnetische Formel:

$$\Delta\nu_{\text{magn}} = \frac{R\alpha^2}{n^3 K^2}; \quad (K = {}^3/_2, {}^5/_2 \ldots). \quad (5)$$

Für $k = 2$ und $K = \frac{3}{2}$ geben beide Formeln die Breite des Li-$2p$-Dubletts hinreichend genau an. Die zahlenmäßige Differenz zwischen $k(k-1)$ und K^2 ist nicht entscheidend. Viel wichtiger ist die prinzipielle Abweichung in den sich an (4) und (5) knüpfenden modellmäßigen Vorstellungen.

Im folgenden werden wir annehmen, daß die Dublettbreite durch die erfahrungsgemäß allgemein bewährte relativistische Intervallformel gegeben ist. Demnach kann die eventuelle magnetische Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Atomrumpf in der Energiedifferenz einer n_k- und n_{k-1}-Bahn keine Rolle spielen, also verliert die magnetische Deutung (5) ihren unmittelbaren physikalischen Sinn. Aber nach (4) und (5) gilt der Zusammenhang

$$\Delta\nu_{\text{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu_{\text{magn}}\, dK. \quad (6)$$

Diese Relation besagt, daß die wirkliche Dublettbreite für Li sich aus $\Delta\nu_{\text{magn}}$ durch Integration nach K (von $k-1$ bis k) ergibt.

Ähnliche Mittelung zwischen zwei Quantenzahlen tritt auch bei anderen Problemen der Quantentheorie auf. So ist nach Heisenberg die g-Formel der anomalen Zeemaneffekte[2]):

$$g = \int_{J-\frac{1}{2}}^{J+\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2J^2}\right) dJ.$$

Andererseits hat Wentzel[3]) gezeigt, daß die halben Quantenzahlen bei den Abschirmungsdubletts durch Mittelung zwischen ganzen Zahlen ersetzt werden können. Nach Wentzel muß das scheinbare Auftreten halber Quantenzahlen immer auf eine solche Mittelung hinauskommen. Das Heisenbergsche Mittelungsverfahren hat zweifellos eine tiefgehende physikalische Bedeutung, wie die formale Analogie mit der Frequenzbedingung (Korrespondenzprinzip) zeigt:

$$\nu_{\text{quant}} = \int_{k'}^{k''} \nu_{\text{klass}}\, dk.$$

Nach diesem Ausdruck des Korrespondenzprinzips wird

$$\Delta\nu_{\text{magn}} = \int_{m-1}^{m} \omega\, dm, \quad (7)$$

wo $\omega = \frac{R\alpha^2}{n^3 K^2}$ die klassische Larmorfrequenz und m die magnetische Quantenzahl des Rumpfes (d. h. die Komponente des Rumpfimpulses auf K) bezeichnet. Aus (6) und (7) folgt

$$\Delta\nu_{\text{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu_{\text{magn}}\, dK = \int_{k-1}^{k}\int_{m-1}^{m} \omega\, dK\, dm. \quad (8)$$

In (8) spielt die Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\text{magn}}$ gegenüber der Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\text{rel}}$ dieselbe Rolle, wie die klassische Larmorfrequenz ω gegenüber der Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\text{magn}}$. Daher dürfen wir sagen: dem „realen" relativistischen Quantenvorgang (bei dem die azimutale Quantenzahl k um 1 verändert wird) korrespondiert der „virtuelle" magnetische Quantenvorgang (bei dem die azimutale Quantenzahl K unverändert bleibt) und diesem letzteren korrespondiert der klassisch-mechanische Vorgang. Diese Auffassung ist eigentlich einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips gleichbedeutend, nach welcher neben der Korrespondenz zwischen klassischen und Quantenvorgängen auch der Korrespondenz zwischen „virtuellen" und „realen" Quantenvorgängen eine wichtige Rolle zukommen möge. Die vielgenannte quantentheoretische Zweideutigkeit bekommt von seiten dieses erweiterten Korrespondenzprinzips die folgende Formulierung: der realen Verdopplung des (relativistischen) Quantenzustandes des Leuchtelektrons entspricht die virtuelle Verdopplung des (magnetischen) Quantenzustandes des Rumpfes.

Es ist die größte Schwierigkeit, mit der die vorgeschlagene Auffassung zu kämpfen hat, daß die magnetische Rechnung (wenigstens neben den erwähnten vereinfachten Annahmen) zu einer Formel für $\Delta\nu_{\text{magn}}$ führt, die mit der dritten Potenz der abgeschirmten Kernladungszahl anwächst. Wir müssen aber berücksichtigen, daß die Formel (3) nur für die nicht ein-

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **25**, 46, 1924.
2) Zeitschr. f. Phys. **26**, 291, 1924.
3) Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925.

dringenden Bahnen des Leuchtelektrons ($Z_i = 1$; z. B: Li-$2p$-Dublett) als gültig betrachtet werden kann. Dagegen für Röntgenbahnen und eindringende optische Bahnen ist die Berechnung der magnetischen Energiedifferenz, die aus der virtuellen Verdopplung des Rumpfzustandes entsteht, ein viel komplizierteres Problem[1]).

Wir sind gezwungen anzunehmen, daß die prinzipielle Bedeutung der Relation (8) im allgemeinen sämtliche relativistische Dubletts charakterisiert, obwohl die Gültigkeit dieser Relation nur für den einfachsten Fall (Li) gezeigt ist. Nach der oben eingeführten Korrespondenz von virtuellen und realen Quantenvorgängen haben wir das Korrespondenzprinzip in der Richtung

$$\Delta\nu_{\text{klass}} \to \Delta\nu_{\text{magn}} \to \Delta\nu_{\text{rel}}$$

anzuwenden. Nun ist der Quantenübergang $\Delta\nu_{\text{magn}}$ verboten, da die zugehörige azimutale Quantenzahl K unverändert bleibt; daraus folgt, daß der diesem virtuellen Quantenvorgang $\Delta\nu_{\text{magn}}$ korrespondierende reale Quantenübergang $\Delta\nu_{\text{rel}}$ auch verboten ist. Das bedeutet aber, daß die Übergänge

$$\mathfrak{p}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{p}_1, \quad \mathfrak{d}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_1 \text{ usw.} \qquad \text{(a)}$$

nicht erlaubt sind. Dieses Resultat stimmt mit der Aussage der empirischen Auswahlregel (A) überein.

Wir gehen in der Anwendung des erweiterten Korrespondenzprinzips weiter und werden im Anschluß an die Wentzelsche Theorie der Abschirmungsdubletts die vollständige Auswahlregel der Dublettspektren ableiten.

Millikan und Bowen haben die Gesetzmäßigkeiten der Abschirmungsdubletts auch in den optischen Spektren entdeckt. Wentzel hat für die Breite der Abschirmungsdubletts Formeln von der Art[2])

$$\Delta\nu(K, K-1) = W(K) - W(K-1) \qquad (9)$$

abgeleitet, in den für K halbe Quanten zu setzen sind. K bedeutet die („neigungstheoretische") azimutale Quantenzahl der s-, p- usw. Serien. Aber nach Wentzel können wir die Halbquanten vermeiden, wenn wir in (9) eine Mittelung zwischen den zugehörigen ganzen Zahlen $\left(\text{von } k = K - \frac{1}{2} \text{ bis } k = K + \frac{1}{2}\right)$ ausführen:

$$\Delta\nu_{\text{absch}} = \int_{k-1}^{k} \Delta\nu(K, K-1)\, dK. \qquad (10)$$

Es ist nämlich der quantitative Unterschied zwischen (9) und (10) unmerklich[3]). Wie Wentzel betont, scheint die Formulierung (10) aus prinzipiellen Gründen vorzüglicher zu sein. Dann ist (9) in unserer Auffassung ein virtueller Quantenvorgang.

Die Kombinationen $(\mathfrak{s}\,\mathfrak{p}_2)$, $(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_2)$, $(\mathfrak{d}_1\,\mathfrak{f}_2)$ bilden Abschirmungsdubletts; die Übergänge

$$\mathfrak{s} \longleftrightarrow \mathfrak{p}_2, \quad \mathfrak{p}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_2, \quad \mathfrak{d}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{f}_2 \qquad \text{(b)}$$

sind nach dem Korrespondenzprinzip erlaubt, da bei dem der realen Quantenfrequenz $\Delta\nu_{\text{absch}}$ korrespondierenden virtuellen Quantenvorgang (9) die azimutale Quantenzahl um 1 verändert wird.

Die Frequenzdifferenz $(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{d}_1)$ ist aus einem Abschirmungs- und aus einem relativistischen Dublett zusammengesetzt:

$$\Delta\nu(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_1) = \Delta\nu_{\text{Absch}}(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_2) + \Delta\nu_{\text{rel}}(\mathfrak{d}_2\,\mathfrak{d}_1).$$

Also wird nach (9) und (6)

$$\Delta\nu(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{d}_1) = \int_2^3 \Delta\nu(K, K-1)\, dK + \int_2^3 \Delta\nu_{\text{magn}}\, dK.$$

Bei dem korrespondierenden virtuellen Quantenvorgang

$$\Delta\nu(K, K-1) + \Delta\nu_{\text{magn}}(K)$$

springt K um 1, also sind die Übergänge

$$\mathfrak{s} \longleftrightarrow \mathfrak{p}_1, \quad \mathfrak{p}_1 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_1 \text{ usw.} \qquad \text{(c)}$$

nach dem Korrespondenzprinzip möglich. Dasselbe gilt für

$$\mathfrak{p}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{d}_2, \quad \mathfrak{d}_2 \longleftrightarrow \mathfrak{f}_2. \qquad \text{(d)}$$

Die für (a), (b), (c), (d) gewonnenen Regeln geben zusammen das im Schema (I) ausgesprochene empirische Auswahlprinzip.

Es sei hier noch die bekannte Gegenüberstellung der optischen und Röntgenterme angegeben:

n / K, J	1	2	3	4	5	6	
$\mathfrak{s}$	K	L_{11}	M_{11}	N_{11}	O_{11}	P_{11}	
$\mathfrak{p}_2$		L_{21}	M_{21}	N_{21}	O_{21}	P_{21}	
$\mathfrak{p}_1$		L_{22}	M_{22}	N_{22}	O_{22}	P_{22}	(II)
$\mathfrak{d}_2$			M_{32}	N_{32}	O_{32}		
$\mathfrak{d}_1$			M_{33}	N_{33}	O_{33}		
$\mathfrak{f}_2$				N_{43}			
$\mathfrak{f}_1$				N_{44}			

Das Auswahlprinzip (A) der Dublettspektren gilt auch für die Röntgenspektren, wenn man mit K den ersten, mit J den zweiten Index der Röntgenterme in (II) bezeichnet.

Schlußbemerkung. Wentzel hat in einer neueren Arbeit[1]) zur formalen Verbindung der relativistischen und der Neigungstheorie einen

1) Vgl. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **8**, 287, 1922.
2) l. c. § 7.
3) l. c. § 5 u. § 7.

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 849 insbes. 852—853, 1925.

Versuch vorgeschlagen, der die Intervalle der Multipletts ebenfalls durch Doppelintegrale darzustellen trachtet. Nach Wentzel wird die relativistische Perihelfrequenz irgendwie um einen Faktor verändert, der von einer neuen Quantenzahl j abhängt. Um zur Termdifferenz der Multipletts zu gelangen, hat man die mechanische Perihelfrequenz zwischen $k-1$ und k und zwischen zwei Werten von j zu integrieren.

Szeged, Mathematisch-Physikalisches Seminar der Universität, Dezember 1925.

(Eingegangen 2. Januar 1926.)

Über Gruppengeschwindigkeit bei Erdbebenwellen.

Von B. Gutenberg.

Im Jahre 1921 zeigte A. Mohorovičić[1], daß bei Fernbeben mehrere Einsätze von Longitudinal- und Transversalwellen existieren; er fand insbesondere, daß bei ersteren neben einer „normalen" Laufzeitkurve P_n mehrere Kurven mit geringeren Laufzeiten vorhanden sind, und zwar laufen diese von dem Beginn abgesehen, soweit man von direkten Longitudinalwellen sprechen kann (bis ca. 11500 km Herddistanz), parallel zu der normalen Kurve. Die erste beginnt bei etwa 2000 km Herddistanz und liegt ca. 8—9 Sek. vor P_n, die zweite, 16—17 Sek. vor P_n, beginnt in 3000 km Distanz, die dritte, 23—24 Sek. vor P_n, wurde von 9000 km Distanz an beobachtet, eine weitere 6 Sek. früher von 11000 km ab. Eine bestimmte Erklärung für die Erscheinung wurde seither nicht gegeben. Während S. Mohorovičić Einflüsse von Unstetigkeiten im Erdinnern vermutete, rechnete der Verf.[2]) mit der Möglichkeit, daß es sich um eine Wirkung der bisher bei Erdbebenwellen nicht untersuchten Gruppengeschwindigkeit handelt. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, deren Einflüsse auf die verschiedenen Wellenarten so weit als möglich abzuschätzen.

Ist v die Geschwindigkeit, T die Periode, $L = vT$ die Wellenlänge, so ist die Gruppengeschwindigkeit C gegeben durch

$$C = v - L\frac{dv}{dL}. \qquad (1)$$

Ist v konstant unabhängig von L, so ist $C = v$. Wächst bei steigender Wellenlänge die Geschwindigkeit, so ist $C < v$, nimmt umgekehrt v mit wachsender Wellenlänge ab, so ist $C > v$.

1) Rad. jugoslav. **226**, 1922.
2) Abh. Naturf. Senckenberg. Ges., Frankfurt a. M., 40, 57, 1925.

Im ersten Falle bilden sich am Schlusse, im zweiten an der Front der Wellengruppe neue Wellen, während auf der anderen Seite solche verschwinden. Da man in der Seismometrie nicht die einzelne Welle verfolgen kann, sondern den Beginn einer bestimmten Gruppe, kennt man nicht v, sondern C. Falls man keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit C von der Periode der Welle beobachtet, so folgt daraus noch nicht, daß keine Dispersion vorhanden ist, denn C kann auch dann konstant sein, wenn $v - L\frac{dv}{dL}$ konstant ist; die hierbei sich ergebende Lösung $v = v_0 + \alpha L$ kann zum mindesten in einem bestimmten Bereich erfüllt sein und so trotz beobachteter konstanter Gruppengeschwindigkeit Dispersion vorhanden sein. Schließlich kann auch C abnehmen, wenn v zunimmt. Allgemein ist C konstant, wenn v sich linear mit L ändert [z. B. Wendepunkt der $v(L)$-Kurve], C nimmt zu, wenn v als Funktion von L konvex ist, C nimmt ab, wenn die Kurve konkav nach oben verläuft.

Fig. 1. Direkte und einmal reflektierte Longitudinalwellen bei dem Chilebeben am 10. Nov. 1922 (Handpausen), registriert in:

1.	Ottawa (Canada)	$N-S$,	Herdentfernung 8200 km,
2.	Tortosa (Spanien)		„ 10600 „
3.	München	$N-S$	„ 11700 „
4.	Feldberg (Taunus)	$E-W$	„ 11600 „
5.	Göttingen	$E-W$	„ 11800 „

Bei den Longitudinalwellen durch das Erdinnere beobachten wir stets erst kurze Wellen, welche die folgenden längeren überlagern. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß anomale Dispersion vorliegt. Da die Perioden der Wellen meist zwischen 5 und 13 sec betragen (Häufungsstellen bei 6—8 und 12), liegen keine sicheren Beobachtungen über Dispersion vor. Bei dem Atacamabeben (Chile)[1]) am 10. Nov. 1922 (vgl. Fig. 1) traten ausnahmsweise auch Wellen mit längeren Perioden auf (etwa 24 sec), und zwar in Europa (Herdentfernung rund 10000 km) sowohl bei den direkten wie bei den einmal reflektierten Longitudinalwellen etwa $^3/_4$ Minute nach den ersten Wellen, doch ist es möglich, daß hierbei mehrere Stöße im Herd mitgewirkt haben.

1) Vgl. z. B. Physik. Zeitschr. **25**, 377, 1924.

Immerhin wird ein Teil der beobachteten größeren Laufzeit durch geringere Gruppengeschwindigkeit verursacht sein. Eine genauere Auswertung der Ergebnisse ist aber nicht möglich, da wir $dv:dL$ nicht kennen. Setzen wir andererseits voraus, daß die im ersten Absatze erwähnten früheren Einsätze P_1, P_2, $P_3 \cdots$ der Longitudinalwellen eine Folge der Gruppengeschwindigkeit sind, welche größer als die Wellengeschwindigkeit ist, so müßte sich nach etwa 2000 km Entfernung eine neue Welle vor der Wellenfront gebildet haben, und es wäre für Wellen mit Perioden von etwa 8 sec:

$$C_8 : v_8 = \text{ca. } 2080 : 2000 = 1{,}04,$$

wenn man v_8 für diese Entfernung im Mittel zu 10 km/sec annimmt, d. h. für $T = 8$ sec wäre $dv:dL = \text{ca.} - 0{,}005$, ein Wert, der recht gut möglich ist. Auffallend ist allerdings, daß diese Wellen P_1, $P_2 \cdots$ nicht immer und beim gleichen Beben nicht überall auftreten. So haben in Europa selbst die empfindlichsten Instrumente bei dem heftigen Japan-Beben am 1. und 2. September 1923 nur die normale Welle P_n aufgezeichnet, während unter anderen in Amerika, in Manila und Batavia auch P_1- und P_2-Wellen auftraten. Bei anderen Beben wurden auch in Europa P_1- oder P_2-Wellen usw. festgestellt. Hier liegt zweifellos ein Bedenken gegen unsere Erklärung, doch trifft dies ähnlich auch für andere Erklärungsversuche zu.

Auch bei den Transversalwellen wurde die entsprechende Erscheinung festgestellt, und sie ist auch offenbar bei den reflektierten Wellen vorhanden.

Wir kommen nunmehr zu den Oberflächenwellen. Bei diesen haben wir zweifellos normale Dispersion, wie vom Verf.[1]) mehrfach gezeigt wurde. Es wurde weiter versucht, die Unterschiede der Dispersion in verschiedenen Erdteilen durch den Aufbau der Erdkruste qualitativ zu erklären. Dispersion tritt bei Oberflächenscheerungswellen (und analog bei Rayleighwellen, für die unser Beobachtungsmaterial noch zu lückenhaft ist) dann ein, wenn zwei Schichten übereinander liegen, an deren Grenze die Transversalwellengeschwindigkeit sich sprungweise ändert, oder aber auch, wenn diese nach der Tiefe zunimmt. In der ersten Untersuchung wurde für die Kontinente und den Atlantik angenommen, daß zwei verschiedene, aber je homogene Schichten übereinander liegen, während im Pazifik die Wellengeschwindigkeit stetig wächst. Ferner wurde die Wirkung der Gruppengeschwindigkeit vernachlässigt. Im folgenden soll diese eingeführt und außerdem die Änderung der Wellengeschwindigkeit in den einzelnen Schichten, soweit es mit einfachen Mitteln möglich ist, berücksichtigt werden.

In der früheren Untersuchung wurde bereits nach den von Love angegebenen Beziehungen berechnet, wie groß die Wellengeschwindigkeit V der transversalen Oberflächenwellen (Lovewellen) für den Fall ist, wenn zwei homogene Schichten mit verschiedenen Wellengeschwindigkeiten übereinander liegen. In Fig. 2 gibt I die Kurve für eine homogene Schicht von 60 km Dicke und den Eigenschaften der Kontinentalschollen, die über einer ebenfalls homogenen Schicht mit den Eigenschaften des Sima in

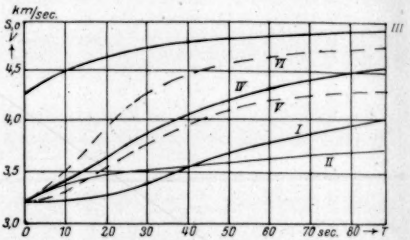


Fig. 2. Theoretische Geschwindigkeit von Oberflächenscheerungswellen (Love-Wellen) unter verschiedenen Annahmen.

60 km Tiefe liegt, analog Kurve V für eine 30 km dicke Schicht. Nach den Beziehungen von E. Meißner, die ebenfalls in der früheren Untersuchung benutzt wurden, und zwar für den Pazifik, läßt sich andererseits berechnen, wie groß die Wellengeschwindigkeit V ist, wenn die oberste Sialschicht (Kontinentalschollen) sich mit gleicher Zunahme der Transversalwellengeschwindigkeit und der elastischen Konstanten bis in beliebige Tiefen fortsetzt (Kurve II in Fig. 2), dann aber auch die Wellengeschwindigkeit, die sich ergeben würde, wenn das Sima sich von unterhalb 60 km Tiefe bis zur Erdoberfläche erstreckte unter entsprechender Abnahme der elastischen Konstanten (Kurve III). Die wirkliche Wellengeschwindigkeit wird für sehr kleine Perioden nur von der oberen, für sehr große nur von der unteren Schicht beeinflußt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der Periode angibt, muß also zunächst auf Kurve II fallen, dann bei einer Schichtdicke von 60 km stärker ansteigen als Kurve I, und schließlich in Kurve III übergehen. Eine genauere Feststellung erübrigt sich zur Zeit, da eine größere Sicherheit der Beobachtungsgrundlagen (Dichte, Righeit) nicht gewährleistet ist. In Fig. 2 wurde so Kurve IV als vermutliche Wellengeschwindigkeit bei einer

1) Vgl. z. B. Physik. Zeitschr. **25**, 377, 1924.

Tabelle I. Berechnete Gruppengeschwindigkeit für Oberflächenscheerungswellen. (Angaben in km und sec und abgerundet.)

Periode sec	Schichtdicke $d = 60$ km				Schichtdicke $d = 30$ km			
	v	L	$L\frac{dv}{dL}$	C_{60}	v	L	$L\frac{dv}{dL}$	C_{30}
0	3,2	0	0	3,2	3,2	0	0	3,2
10	3,4	34	0,2	3,2	3,5	35	0,3	3,2
20	3,6	72	0,4	3,2	4,0	74	0,8	3,2
30	3,7	114	0,5	3,3	4,3	135	0,4	3,9
40	4,1	164	0,6	3,5	4,5	184	0,4	4,1
50	4,3	215	0,6	3,7	4,6	230	0,4	4,2
60	4,4	264	0,5	3,9	4,7	282	0,4	4,3
70	4,4	308	0,5	4,0	4,7	329	0,3	4,4
80	4,5	360	0,4	4,1	4,7	376	0,3	4,4
90	4,6	414	0,4	4,2	4,7	423	0,2	4,5
100	4,6	460	0,4	4,2	4,8	480	0,2	4,5

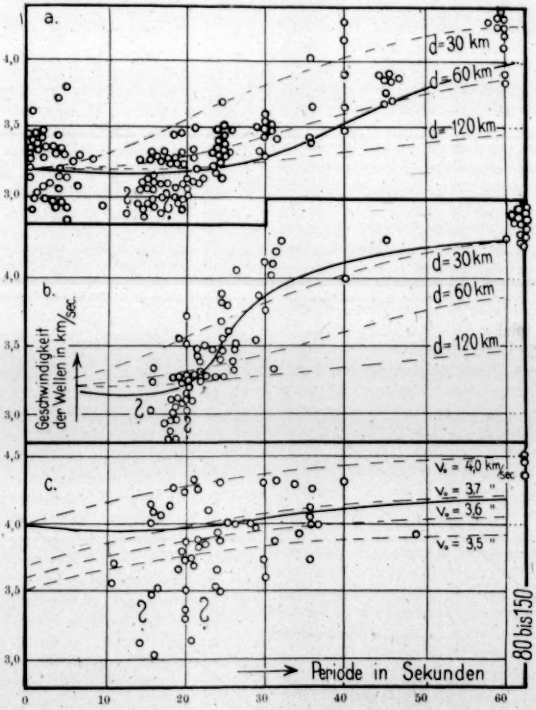


Fig. 3. Geschwindigkeit von Oberflächenscheerungswellen (Love-Wellen); a) in Eurasien, b) im Atlantik, c) im Pazifik. (Möglicherweise besitzt diese Kurve kein Minimum.)

Schichtdicke d von 60 km und Kurve VI (entsprechend V) für $d = 30$ km gezeichnet, die nunmehr ungefähr die Geschwindigkeit der Transversaloberflächenwellen angeben, wenn man nicht nur die sprungweise Geschwindigkeitsänderung zwischen Sial und Sima, sondern auch die Zunahme in den Schichten selbst angenähert berücksichtigt. Aus Gleichung (1) kann man nun

die Gruppengeschwindigkeit C berechnen, die man beobachtet (vgl. Tabelle I).

Die Kurve C_{60} für $d = 60$ km wurde in Fig. 3a (Geschwindigkeit der Lovewellen in Eurasien) eingetragen, analog der Kurve C_{30} für $d = 30$ km in die beobachteten Werte für den Atlantik (Fig. 3b) und schließlich in Fig. 3c die Gruppengeschwindigkeit, die sich unter den früher gemachten Voraussetzungen für den Pazifik ergibt für $v_0 = 4{,}0$ km/sec. Alle neuen Kurven sind ausgezogen, während die alten Kurven (Wellengeschwindigkeit ohne Berücksichtigung der Änderung der elastischen Konstanten in den Schichten) in Fig. 3a u. 3b für die angegebenen Schichtdicken gestrichelt sind.

Die für Eurasien berechneten Werte liegen etwas tiefer als die Beobachtungen. Aus den Vorläuferbeobachtungen hat sich hier eine Schichtdicke von etwa 55 km ergeben, deren Unsicherheit ± 5 km kaum übersteigt. Inwieweit eine geringere Schichtdicke als 60 km oder die nicht zu unterschätzende Unsicherheit der Methode die Ursache der Abweichung ist, ist schwer zu entscheiden. Die für Eurasien nachgewiesene Unstetigkeit in etwa 70 km Tiefe kann ein schwaches Minimum der Gruppengeschwindigkeit mit vorangehendem stärkeren Anstieg zur Folge haben. Für den Atlantik paßt sich die neue Kurve für die Gruppengeschwindigkeit den beobachteten Werten viel besser an als die alte Kurve der Wellengeschwindigkeiten. Für den Pazifik ergibt sich ein höherer Wert für v_0, sonst keine prinzipielle Änderung.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt jedenfalls mein früheres Ergebnis, daß die Dicke der Sialschicht im Atlantik geringer ist als in Eurasien und daß diese im Pazifik vermutlich ganz fehlt. Die sich hier ergebenden Werte für die Schichtdicke in den Fällen 3a und 3b sind nicht besonders genau, da nicht nur die Methode Unsicherheiten enthält, sondern auch die Beobachtungen, besonders die mit „?“ bezeichneten, vielleicht zum Teil von Nachläufern herrühren. Da aber die viel genaueren Ergebnisse aus Beobachtungen der Erdbebenvorläufer in Europa dort etwa zu den gleichen Werten führen wie die vorliegende Methode, dürfen wir auch zu den Ergebnissen für den Atlantik Vertrauen haben.

Nach Fertigstellung der vorliegenden Untersuchung sind von R. Stoneley[1]) und H. Jeffreys[2]) zwei Veröffentlichungen über die Gruppengeschwindigkeit von Oberflächenwellen erschienen für den Fall, daß zwei homogene Schichten übereinander liegen. Besonders interessant ist das Ergebnis von H. Jeffreys, daß die Gruppengeschwindigkeit der Lovewelle in diesem Falle bei der Periode $0{,}662\,d$ (d = Dicke der oberen Schicht) ein Minimum hat. Aus Fig. 3 ersieht man jedoch, daß sich bei Fortfallen der Voraussetzung der Homogenität dieses Minimum von C verschiebt, so daß es leider zur Bestimmung der Schichtdicke nicht verwandt werden kann.

Darmstadt, 18. Januar 1926.

(Eingegangen 21. Januar 1926.)

1) Monthly Not. of the Roy. Astron. Soc. London, Geoph. Suppl. 1, 280, Dez. 1925.
2) Ebenda 1, 282, Dez. 1925.

Eine Dunkelfeldmethode für Untersuchungen der Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Mark Holtzmann.

Das Bestreben, die Präzision bei Temperaturbestimmungen des Taupunktes zu erhöhen, veranlaßte mich, einen speziellen Hygrometertypus für Laboratoriumsmessungen auszuarbeiten[1]). Seitens des Experimentators verlangte aber die Arbeit mit diesem Apparat eine gewisse Vorübung und große Sorgfalt in der Bestimmung des Moments des Zusammentreffens der Taugrenze mit einem bestimmten Strich am Hygrometer.

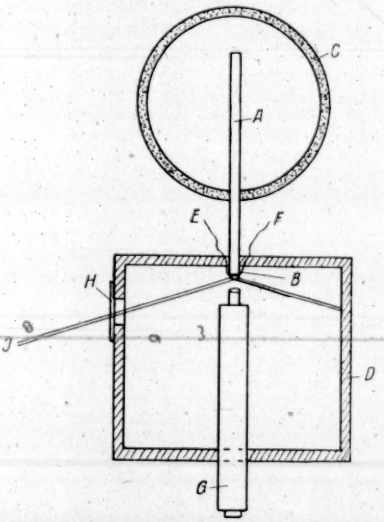
Weitere Arbeiten brachten mich auf den Gedanken, eine Versuchsanordnung auszuführen, die sich allgemein bei Untersuchungen über Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche als nützlich erweisen könnte. Da ich gegenwärtig nicht die Möglichkeit habe, mich eingehend mit dieser Frage zu beschäftigen, halte ich es für angemessen und von einigem Interesse, die von mir erdachte Anordnung mitzuteilen.

Die angewandte Methode ist aus der Abbildung zu ersehen: Ein Ende des dünnen silbernen Stäbchens AB ist in das Gefäß C eingelassen, wo es mittels durch Äther durchgeblasener Luft abgekühlt wird. Das andere Ende B ist in ein luftdicht geschlossenes, mit der zu untersuchenden Luft gefülltes Gefäß D eingesetzt. Die vordere Endfläche des Stäbchens ist sorgfältig abpoliert und, um etwaige Oxydation zu vermeiden, vernickelt. Außerdem ist eine der Lötstellen eines Thermoelements (EF) an der vorderen Spiegelseite angebracht, wobei die andere Lötstelle bei einer bestimmten konstanten Temperatur erhalten wird.

In das Gefäß D ist ein Mikroskop G eingesetzt, dessen Achse senkrecht zu der Spiegel-

1) Physik. Zeitschr. **25**, 443. 1924.

fläche gerichtet ist. Durch die Seitenöffnung H fällt auf die Spiegelfläche ein dünnes Bündel paralleler Strahlen J (unter einem kleinen Winkel). Ist die Spiegelfläche B sorgfältig abpoliert und keine Spur von Tau auf ihr bemerkbar, so erscheint das Gesichtsfeld des



Mikroskops gleichmäßig schwach beleuchtet. Wenn aber auf der reflektierenden Fläche der Tau zum Vorschein kommt, wird das Feld des Mikroskops stark aufgehellt. So verläuft die Erscheinung bei raschem, stark auftretendem Erscheinen des Taues; besonders eindrucksvoll leuchtet das Feld auf, wenn man eine reine Quecksilberfläche schwach anhaucht und den entstehenden Beschlag beobachtet. Bei langsamem und allmählichem Abkühlen des Stäbchens verläuft dagegen die Erscheinung in dem beschriebenen System auf eine ganz andere Weise, was übrigens vorauszusehen war.

Es zeigte sich dabei, daß in diesem Falle, bei Anwendung der beschriebenen ultramikroskopischen Methode, schon eine Zeitlang ehe der Tau, im gewöhnlichen Sinne des Wortes, zum Vorschein kommt und eine scharfe Änderung in dem Leuchten des Feldes hervorruft, in einigen Punkten der abgekühlten Fläche kleine kondensierte Tröpfchen deutlich hervortreten. Die mit dieser Methode ausgeführten thermometrischen Messungen zeigten, daß der Unterschied zwischen der Temperatur der abgekühlten Fläche im Moment des Erscheinens einzelner, in der Nähe von einzelnen Kondensationszentren sich bildenden Tröpfchen und der Temperatur im Moment der merkbaren Massenerscheinung des Taues auf derselben Fläche, in unserem System die Größe von etwa 4 bis 5° erreicht.

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit ist die beschriebene Methode für hygrometrische Messungen, im engen Sinne des Wortes, nicht anwendbar, da hier der Begriff „Taupunkt" seinen präzisen Inhalt verliert. Jedoch kann die Anwendung dieser Methode, die einerseits eine große Präzision in den thermometrischen Messungen gestattet und andrerseits die Möglichkeit die Kondensationselemente in ihrem embryonalen Zustande zu beobachten bietet, bei Untersuchungen über die Kondensationsbedingungen des Wasserdampfes auf einer abgekühlten Fläche, sich als nützlich erweisen.

Leningrad, Abteilung für experimentelle Geophysik des Geophysikalischen Zentral-Observatoriums, 19. Januar 1926.

(Eingegangen 28. Januar 1926.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper.

Von Karl Lichtenecker.

Inhalt:

I. Kapitel. Geschichtliche Entwicklung und allgemeine Bedeutung des Problems.
Vorbemerkung.
Die ältere Theorie.
Die Theorie von Lord Rayleigh.
Die Theorie von O. Wiener.
Die logarithmische Mischungsregel.
II. Kapitel. Vergleichende Untersuchung der bisher für den Mischkörper aufgestellten Formeln.
Allgemeines.
Parallel- und Reihenschaltung.
Die regellose Anordnung.
Die Formel von Lorenz-Lorentz.
Die Formel von Wiener.
Die Rayleighsche Methode.
Die Methode der Schrankenwerte.
Die theoretischen Grundlagen der logarithmischen Mischungsregel.

III. Kapitel. Das optische Brechungsverhältnis von Mischkörpern.
IV. Kapitel. Die Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses von der Dichte (Druck).
V. Kapitel. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte (Druck).
VI. Kapitel. Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten unter hohem Druck.
VII. Kapitel. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur.
VIII. Kapitel. Anisotrope Mischkörper.
Die lamellare Doppelbrechung (Plättchendoppelbrechung).
Die Stäbchendoppelbrechung.
Die Anwendung der Theorie des Mischkörpers auf Strukturstudien betreffend die organische Substanz.
Einfluß der Eigendoppelbrechung der Aggregatbestandteile auf die Formdoppelbrechung (auf die Wienersche Schichten- und Stäbchendoppelbrechung).
Die Erscheinungen der Doppelbrechung im weißen Lichte.

I.

Geschichtliche Entwicklung und allgemeine Bedeutung des Problems.

Vorbemerkung.

Ein Referat über „Natürliche und künstlich aufgebaute Dielektrika" kann seine Aufgabe, auch abgesehen von dem Umfange des zur Verfügung stehenden Raumes aus einem doppelten Grunde nicht in der vollständigen Verarbeitung der vorliegenden Gesamtliteratur suchen. Zunächst bildet die Untersuchung der aus verschiedenen Bestandteilen, sei es künstlich, sei es natürlich aufgebauten Dielektrika, einen Teil eines sehr weit verzweigten aber dem Wesen nach nicht teilbaren allgemeinen Problems, der Theorie des Mischkörpers. Es wird daher zum Teil nützlich, zum Teil notwendig erscheinen, theoretisches und experimentelles Tatsachenmaterial auch aus den anderen, die Theorie des Mischkörpers bildenden Gebieten heranzuziehen, ohne daß andererseits angestrebt oder auch nur versucht wird, diese Teilgebiete, wie etwa magnetische und thermische Strömung und Leitfähigkeit, Permeabilität und akustische Konstanten im einzelnen zu behandeln. Aber auch auf dem engeren Teilgebiete der Mischkörpertheorie, dem der vorliegende Bericht gewidmet ist, ist eine Vollständigkeit weder möglich noch erstrebenswert, weil es sich mit seinen Anwendungen zum großen Teil auf Gebiete erstreckt, die mit der Physik nur in mehr oder weniger losem Zusammenhange stehen, wie wissenschaftliche Mikroskopik, Kristallographie, Kolloidchemie und Biologie. Dementsprechend ist ein Teil der darauf Bezug habenden Arbeiten in den mannigfaltigsten, zum Teil schwer zugänglichen Fachzeitschriften anderer Wissensgebiete niedergelegt, wobei auch die Frage zu erwägen ist, ob solche Anwendungen im Einzelfalle nicht schon allzuweit aus dem Felde des allgemeinen physikalischen Interesses heraustreten. Für die schon aus den angeführten prinzipiellen Gründen notwendige Beschränkung und Auslese diente als Richtlinie der Gedanke, die Dielektrizitätskonstante der Mischkörper als ein Glied der allgemeinen Theorie der Mischkörper zu behandeln und verwandte Gebiete des Mischkörperproblems, namentlich elektrische Leitfähigkeit und elektrischer Leitwiderstand, dort heranzuziehen, wo die auf den genannten anderen Teilgebieten gewonnenen Ergebnisse und Zusammenhänge rückwirkend auch auf das Gebiet der Dielektrizitätskonstanten Anwendung finden konnten. In engerem Zusammenhange mit dem Thema als die übrigen Teilgebiete der Mischkörpertheorie steht der Brechungsexponent der Mischkörper und das weite Gebiet der sogenannten spezifischen Refraktion; wenn dieses daher auch ausführlicher einzubeziehen war, so konnte auch hier schon wegen der Fülle des größtenteils noch ungesichteten Materials nur auf einzelne wesentlich erscheinende Punkte näher eingegangen werden.

Die ältere Theorie.

Die ersten Ansätze zu einer Theorie des Mischkörpers, der sich in einem Felde stationärer Strömung befindet, knüpfen sich an die Namen Poisson (77, 78), Clausius-Mosotti (21), (71) und Lorenz-Lorentz (68), (66, 67).

Poisson legte seiner Theorie des induzierten Magnetismus die Annahme zugrunde, daß der magnetische Körper aufgebaut sei aus isotrop angeordneten Kugeln, die den Magnetismus enthalten und voneinander durch einen nichtleitenden Stoff getrennt sind. In einer späteren Abhandlung behandelt Poisson (77) auch einen anisotrop magnetischen Körper, der durch Aufbau aus dreiachsigen, den Magnetismus enthaltenden Ellipsoiden zustande kommt.

Mosotti (71) hat die Poissonsche Theorie vom Gebiete des Magnetismus auf das der Dielektrika übertragen. Demnach ist auch hier die Vorstellung zugrunde gelegt, daß das Dielektrikum aufgebaut ist aus kleinen, die Elektrizität leitenden Kugeln, die in eine nichtleitende Muttersubstanz eingebettet sind. Clausius (21) hat die Theorie von Mosotti weiter entwickelt und Lampa (57) hat die Erweiterung auf den Fall nichtisotroper Körper eintreten lassen, indem er die leitenden Kugeln durch parallel gestellte leitende Ellipsoide ersetzt dachte.

Für das Licht haben L. Lorenz und H. Lorentz (66), (68) die Theorie des aus Kugeln, die in einer Muttersubstanz eingebettet sind, bestehenden Mischkörpers mit Hilfe optischer Ansätze behandelt und kamen zu einem

Ergebnis, das sich mit dem von Clausius-Mosotti deckt, wenn in letzterem die Dielektrizitätskonstante durch das Quadrat des Brechungsverhältnisses ersetzt wird. Das gemeinsame Ergebnis der magnetischen, elektrostatischen und optischen Theorie läßt sich schreiben

$$\frac{1}{\varrho}\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \text{const},$$

d. h. es gibt eine von der chemischen Beschaffenheit des Körpers unabhängige Konstante, die nur von der Dichte ϱ und der Dielektrizitätskonstante ε des Körpers abhängig ist und unmittelbar das von den leitenden kleinen Kugeln, die in die nichtleitende Muttersubstanz eingebettet sind, eingenommene spezifische Volumen angibt. Daraus ergibt sich die unter dem Namen Clausius-Mosotti bzw. Lorenz-Lorentz bekannte Mischformel. Da sich die Volumina der eingesprengten Kugeln beider Bestandteile im Mischkörper addieren, so hat man bloß den Ausdruck für diese beiden Teilvolumina entsprechend den im Mischkörper enthaltenen Massen p_1 und p_2 der beiden Bestandteile zu addieren und dem Ausdrucke für das Gesamtvolumen der in der Masse p_m des Mischkörpers enthaltenen Einlagerungen gleichzusetzen:

$$\frac{p_m}{\varrho_m}\cdot\frac{\varepsilon_m-1}{\varepsilon_m+2} = \frac{p_1}{\varrho_1}\cdot\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2} + \frac{p_2}{\varrho_2}\cdot\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_2+2}.$$

Die Zuverlässigkeit dieser Mischformel ist vielfach angezweifelt worden. O. Wiener (109) gebührt das Verdienst, allgemein nachgewiesen zu haben, daß die obige Formel schon deshalb nicht richtig sein kann, weil sie einem einfachen grundlegenden Satz der Elektrostatik widerspricht. Dieser Satz besagt, daß die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers die m-fache werden muß, wenn man die Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile ver-m-facht. Dieser Satz, das Wienersche Proportionalitätspostulat, folgt im wesentlichen aus der Tatsache, daß der Verlauf der Kraftlinien an der Grenze zweier Mittel nur von dem Verhältnis, nicht aber von dem Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten der beiden Bestandteile abhängt.

Wie man unmittelbar sieht, wird dieser Proportionalitätsforderung durch die Mischformel von Clausius-Mosotti nicht genügt, dieselbe ist vielmehr, wie O. Wiener a. a. O. gezeigt hat, höchstens bis auf Glieder vom Betrage $(\varepsilon-1)^2$ zuverlässig und auch dies nur, wenn man sich auf kleine Werte $(\varepsilon-1)$ beschränkt.

Daß die Formel von Clausius-Mosotti bzw. von Lorenz-Lorentz zu dem angegebenen theoretischen Widerspruch führt, folgt daraus, daß die Vereinfachungen unzulässig sind, unter denen sie hergeleitet worden ist, insbesondere die Annahme der Kleinheit der eingelagerten Kugeln im Verhältnis zu ihrem gegenseitigen Abstände, woraus dann die weitere Annahme sich ergibt, daß die Kugeln bei der Rechnung so behandelt werden dürften, als ob sie sich in einem homogenen Felde befänden.

Die zuerst für Gase von A. Beer (16) eingeführte, von Gladstone und Dale (44) experimentell geprüfte Formel

$$\sqrt{\varepsilon_m} = \vartheta_1\sqrt{\varepsilon_1} + \vartheta_2\sqrt{\varepsilon_2}$$

und die einfachste, auf Newton zurückgehende Formel $\varepsilon_m = \vartheta_1\varepsilon_1 + \vartheta_2\varepsilon_2$ genügen zwar, wie man sieht, dem Wienerschen Proportionalitätspostulat, aber entsprachen den Ergebnissen der Messungen zum Teil noch weniger. Die Abweichungen dieser Mischungsformeln voneinander sind, wie Wiener gezeigt hat, ebenso groß wie die Unsicherheit infolge der Nichterfüllung der Proportionalitätsforderung durch die Formel von Lorenz-Lorentz. Es ist daher auch nicht zu verwundern, daß, wie Wiener schreibt, „die bisherigen Prüfungen der Refraktionsformeln im ganzen ergebnislos verlaufen sind".

Die Theorie von Lord Rayleigh.

Gegenüber der im Vorausgegangenen gekennzeichneten ersten Phase in der historischen Entwicklung der Theorie des Mischkörpers hat Lord Rayleigh (82) zum erstenmal Rechnungen durchgeführt, die nicht mehr auf der Annahme der Kleinheit der eingelagerten Körper gegenüber ihren gegenseitigen Abständen beruhen. Das Ergebnis dieser Rechnungen steht allerdings nun auch in strengem Einklang mit der Wienerschen Proportionalitätsforderung. Jedoch haben die Rechnungen von Lord Rayleigh, die übrigens in neuester Zeit wieder für das Problem der Elektrizitätsleitungen in Legierungen herangezogen worden sind und auf die an anderer Stelle (S. 130) noch eingehender zurückzukommen ist, den Nachteil, daß sie auf der Einführung von Reihen mit Kreis-, bzw. Kugelfunktionen beruhen und daher nur für die von Rayleigh behandelten Sonderfälle (eingelagerte Zylinder bzw. Kugeln) verwendbar sind und eine Anwendung auf jede andere Form der eingelagerten Teilchen nicht zulassen. Eine Erweiterung der Rayleighschen Rechnungen ist nur von Havelock (47) versucht worden, der den Fall behandelt, daß die Kugeln statt in einem kubischen, in einem parallel-epipedischen Raumgitter angeordnet sind, und von I. Runge (88), die sie auf Hohlzylinder ausgedehnt hat.

Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß Rayleigh, bereits die allgemeine Natur des Mischkörperproblems würdigend, sich dieselbe anwendbar denkt auf irgendeine Strömung wie

Wärme und Elektrizität und sie ebenso auf den Schall wie das Licht anwendet.

Die Theorie von O. Wiener.

Die allgemeinste Auffassung des Mischkörperproblems und dessen umfassendste Behandlung verdankt man O. Wiener (109). Nach einer Reihe von Einzelarbeiten, welche besondere Fälle des Mischkörpers behandeln und die als Wienersche Schichten- und Stäbchendoppelbrechung bekannten Erscheinungen zutage gefördert haben, worüber noch eingehend berichtet wird (S. 145 ff.), faßt er das allgemeine Problem in folgende Form:

„In ein Feld, das der Differentialgleichung der stationären Strömung unterliegt, sei ein beliebiger Mischkörper mit isotroper oder anisotroper Anordnung der Bestandteile eingebettet; welches sind dann die Konstanten eines einheitlichen Körpers, der den Mischkörper derartig ersetzt, daß das äußere Feld unverändert bleibt?

Da die vorangestellte Aufgabe in solcher Allgemeinheit vielleicht zu schwierig im Verhältnis zu ihrer Bedeutung erscheinen mag, so ist es nicht überflüssig, etwas über ihre Wichtigkeit zu sagen.

Zunächst ist zu beachten, daß in letzter Hinsicht jeder Körper als ein Mischkörper aufgefaßt werden muß, selbst wenn er nur aus einem einzelnen chemischen Element besteht, denn er ist immer noch aufgebaut aus Atomen, die durch Zwischenräume voneinander getrennt sind. Schon Poisson geht ja von dieser Auffassung aus.

Sodann gibt es, wenn man von skalaren Größen absieht, wie der Masse oder der spezifischen Wärme, bei denen die Mischkörperaufgabe durch Summation oder Bildung eines arithmetischen Mittels erledigt ist, kaum einen mit einer gerichteten Größe verbundenen Vorgang, der nicht den Gesetzen der stationären Strömung gehorchte, derart, daß eine allgemein gefundene Lösung anwendbar ist nicht bloß auf die Strömung einer Flüssigkeit, sondern auch auf die elektrische, magnetische und Wärme-Strömung, ferner auf das magnetische, elektrostatische und elastische Feld und ebenso auf die Wellenbewegung der elastischen Schwingungen und Erdbebenwellen, ferner des Schalles und der elektro-magnetischen Störungen, insbesondere des Lichtes.

Selbstverständlich kann sich eine derartig allgemeine Theorie nur auf solche Mischkörper beziehen, bei denen die Eigenschaften der Bestandteile im Mischkörper vollständig unverändert bleiben und bei wellenförmigen Vorgängen nur auf solche, bei denen die Wellenlänge groß ist im Vergleich zu den Abmessungen der Bestandteile.

Bei vielen Mischungen flüssiger und fester Körper ist man oft im Zweifel, ob chemische oder molekular-physikalische Veränderungen mit ihr einhergehen. Eine zuverlässige Theorie des Mischkörpers, die ja das Fehlen solcher Komplikationen voraussetzt, hat die Aufgabe, solche sekundäre Erscheinungen zu erkennen und abzutrennen.

Mit Rücksicht auf diese Überlegungen muß die Theorie des Mischkörpers als eine physikalisch grundlegende betrachtet werden".

Auf Grund zweier Integralsätze, die das Raumintegral eines beliebigen Vektors durch ein Oberflächenintegral auszudrücken gestatten, worin das eine Mal die Tangentialkomponente, das andere Mal die Normalkomponente des Vektors eingeht, gelangt Wiener schließlich zu dem einfachen Ergebnis, daß der Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld ersetzen soll, der gleiche bleibt, wie bei dem Mischkörper selbst.

Die Beziehungen zwischen dem elektrischen Kraft- und Verschiebungsvektor (letzterer von Wiener als „Polarisation" bezeichnet) sind dabei durch eine lineare Transformation gegeben, jedoch derart, daß es drei aufeinander senkrechte Richtungen gibt, für die die Richtungen der beiden Vektoren ineinander fallen. Die Größenverhältnisse der Vektoren in diesen drei ausgezeichneten Richtungen sind die drei Hauptdielektrizitätskonstanten.

In dem Fall, daß nur zwei Bestandteile vorliegen und daß die Mittelwerte des Kraft- und Verschiebungsvektors gleichgerichtet sind, erscheint die Lösung der Aufgabe bis auf eine noch fehlende Beziehung gegeben, die durch den Aufbau des Mischkörpers, insbesondere durch die Form der Bestandteile bedingt ist.

Wenn es auch nicht gelungen ist, diese Beziehung allgemein herzuleiten, so führt doch der Mittelwertsatz für die Energie als dritter Satz neben den Mittelwertsätzen für den Kraft- und Verschiebungsvektor wenigstens zu einer Begrenzung der möglichen Werte für die Dielektrizitätskonstante des einheitlichen Körpers, der den Mischkörper zu ersetzen vermag. Wiener gelangt auf diesem Wege zu der Formel:

$$\frac{1}{\varrho}\,\frac{\varepsilon-\varepsilon_u}{\varepsilon+u} = \text{const},$$

hierbei bedeutet ε und ϱ die Dielektrizitätskonstante und die Dichte des Körpers, ε_u be-

deutet die Dielektrizitätskonstante des Mittels und u eine Größe, deren Wert zwischen 0 und unendlich liegen kann.

Diese grundlegende Formel enthält, wie man sieht, die Ausgangsformel von Clausius-Mosotti in sich, wenn für die Dielektrizitätskonstante ε_u der Muttersubstanz der Wert 1 eingesetzt wird, also z. B. für den Äther, und wenn ferner für die Größe u, die jeden Wert in der Wienerschen Formel annehmen kann, der Wert 2 eingesetzt wird.

Allerdings hat schon Ketteler (54) die Lorenzsche Konstante „2" durch eine allgemeine Konstante x ersetzt. Diese Konstante sollte aber Ketteler mehr dazu dienen, zu beweisen, daß die Lorenzsche Konstante 2 nicht den Beobachtungen entspricht. Sie spielt also hier mehr die Rolle einer empirischen Konstanten. Daß die Ketteler'schen Betrachtungen im Grunde mit den Wienerschen gar nichts zu tun haben, geht daraus hervor, daß Ketteler in seiner theoretischen Optik (55) sagt:

„Wenn andererseits vor kurzem Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Arnheim aus völlig anderen Prinzipien einen theoretischen Ausdruck von der Form

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho}=\text{const}$$

abgeleitet haben, so läßt sich leicht dartun, daß derselbe mit unseren Annahmen geradezu unvereinbar ist".

Im Gegensatz dazu steht die Wienersche Theorie auf dem Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie und enthält die Lorenz-Lorentzsche Formel als Spezialfall in sich.

Die Größe u in der Wienerschen Formel wächst um so mehr, je mehr die Grenzflächen der Körperchen den Kraftlinien parallel gestellt sind und kann daher nach Wiener als „Maß ihrer Durchlaßstellung" aufgefaßt werden. Die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers wächst mit u bei sonst gleichbleibenden Umständen. Die im Nachstehenden beigegebene Tabelle I nach Wiener gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Anordnungen, für welche nach Wiener Mischformeln aufgestellt worden sind; sie enthält außer diesen Formeln die Wienersche Größe ε_u und den Formkoeffizienten u sowie den aus der Mischformel sich ergebenden expliziten Wert für die Dielektrizitätskonstante des einheitlichen Körpers ε_m, der das Aggregat bezüglich des äußeren Feldes zu ersetzen vermag.

Sind die Begrenzungsflächen der Bestandteile durchwegs zum Kraftvektor senkrecht gerichtet, d. h. für den Fall reiner Hintereinander-

Tabelle I (nach Wiener).

Nr.	Anordnung	ε_u	u	Mischformel (305)	Mischformel (Form 306)	Expliziter Wert von ε_m Form (317)
	Allgemeine Formel	ε_u	$2\varepsilon_u$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+u}$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_u}{\varepsilon_m+2\varepsilon_u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_u}{\varepsilon_1+2\varepsilon_u}+\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_u}{\varepsilon_2+2\varepsilon_u}$	$\varepsilon_m=\varepsilon_2\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2+u\varepsilon_\beta}{\varepsilon_1\varepsilon_2+u\varepsilon_2}$
I	Schichten $\perp$ zu den Kraftlinien	0	0	$\frac{1}{\varepsilon}=\frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1}+\frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2}=\frac{1}{\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_2$
II	Kreiszylinder (1) in (2), $\perp$ zu den Kraftlinien .	$\frac{\varepsilon_2}{2}$	ε_2	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+\varepsilon_2}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_2\cdot\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_\beta}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$
III	Kugeln (1) in (2)	ε_2	$2\varepsilon_2$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+2\varepsilon_2}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_2\cdot\frac{\varepsilon_1+2\varepsilon_\beta}{\varepsilon_1+2\varepsilon_2}$
IV	Kreiszylinder (2) in (1), $\perp$ zu den Kraftlinien .	$\frac{\varepsilon_1}{2}$	ε_1	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+\varepsilon_1}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2\varepsilon_1};\quad\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_1}{\varepsilon_m+\varepsilon_1}=\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_2\cdot\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_\beta}{\varepsilon_2+\varepsilon_2}$
V	Kugeln (2) in (1)	ε_1	$2\varepsilon_1$	$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_2}{\varepsilon_m+2\varepsilon_1}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{3\varepsilon_1};\quad\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_1}{\varepsilon_m+2\varepsilon_1}=\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1}$		$\varepsilon_m=\varepsilon_2\cdot\frac{\varepsilon_1+2\varepsilon_\beta}{\varepsilon_2+2\varepsilon_2}$
VI	Schichten oder Stäbchen $\parallel$ zu den Kraftlinien .	∞	∞	$\varepsilon_m=\vartheta_1\cdot\varepsilon_1+\vartheta_2\cdot\varepsilon_2=\varepsilon_\beta$		$\varepsilon_m=\varepsilon_\beta$

schaltung, so ergibt sich $u = 0$. Der entgegengesetzte Grenzfall, dadurch gekennzeichnet, daß alle Materialbegrenzungsflächen im Innern des Mischkörpers parallel zum Kraftfluß verlaufen, also reine Nebeneinanderschaltung, führt zu $u =$ unendlich. Bei isotropen Körpern ist u von der Gestalt der eingebetteten Teilchen abhängig und kann daher bei sonst gleichen Umständen die Bedeutung eines Formkoeffizienten annehmen, der z. B. für Kugelform gemäß der Poissonschen Theorie — mit den im Vorausgegangenen dargelegten Einschränkungen — für Äther als Muttersubstanz den Wert 2 hat. Es muß aber beachtet werden, daß die Wienersche Größe u sowohl bei Kugeln als auch bei jeder anderen Körperform überdies noch von der Annäherung der Teilchen aneinander sowie von der Gitterstruktur der Anordnung, falls eine solche regelmäßige Struktur vorhanden ist, abhängt und daher nur ceteris paribus als eine von der Teilchengestalt abhängige Größe angesehen werden darf.

Ein Fall, wo die hier geforderte Gleichheit der Nebenumstände so weit erfüllt zu sein scheint, daß die Wienersche Größe u als Formkoeffizient in Erscheinung tritt, ist das Ergebnis, das Wiener an einer Reihe von Alkoholen gewonnen hat. Er hat aus den Messungen der Brechungsexponenten und deren Abhängigkeit vom Druck die Werte u zurückgerechnet und gefunden, daß der Wert von u um so mehr von dem Werte 2 abweicht, die Form der Moleküle der normalen Alkohole sich also um so mehr von der Kugelgestalt entfernt, einer je höheren Stufe der Alkohol angehört. Dies ist in bester Übereinstimmung mit dem, was aus der Molekularformel der Alkohole zu erwarten war (110). Für ein Gemisch aus zwei Körpern, deren Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 und deren Raumanteil an der Mischung ϑ_1 und ϑ_2 sind, folgt aus Wieners Theorie, wenn wieder die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers mit ε_m bezeichnet wird, nach einiger Umformung

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_u}{\varepsilon_m + u} = \vartheta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + u}$$

oder, wenn $\frac{u}{2}$ gleich mit ε_u gesetzt wird,

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_u}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u}.$$

Diese Formel geht für $\varepsilon_u = 1$ in die Lorenz-Lorentzsche über, wobei aber nicht vergessen werden darf, daß die Wienersche Größe u der Ableitung gemäß keine konstante Größe ist, sondern im allgemeinen nicht bloß mit der Form der Anordnung, sondern auch mit ε_1 und ε_2, ϑ_1 und ϑ_2 sich ändert. Wenn bei isotroper Anordnung schließlich die Stellung der Teilchen keine Rolle mehr spielt und nur noch die Form der Anordnung und der Teilchen selbst von Einfluß auf u ist, kann u als Formkoeffizient bezeichnet werden.

Setzt man schließlich nach Wiener

$$u = f \cdot \varepsilon_u,$$

so ist die Größe f, von Wiener als Formzahl bezeichnet, bei hinreichend großem Abstand der eingebetteten Bestandteile nur noch von der Form dieser Bestandteile abhängig und nimmt z. B. bei der Kugelform den Wert 2 an. Schließlich zeigt Wiener, wie die allgemeine Formel für die Grenzfälle in jene einfacheren Gleichungen übergeht, welche er bereits früher in seinen Arbeiten über Schichten- und Stäbchen-Doppelbrechung behandelt hat, sowie in jene Formeln, die sich ergeben, wenn der eine der beiden Bestandteile in Form von Kreiszylindern oder Kugeln in den anderen eingebettet ist.

Tabelle II (nach Wiener).

Stoff	n_D Flüssigkeit (Beobachter)	Zugehörige Dichte der Flüssigkeit	n_D Dampf	u
Sauerstoff	1,2214 (Liveing und Dewar)	1,124 (— 181°)	1,000271 (Mascart)	2,20
			1,000272 (Lorenz	2,90
Schwefelwasserstoff	1,384 (Bleekrode)	0,91 (18,5°)	1,000623 (Mascart)	2,99
Schwefelkohlenstoff	1,6291	1,265 (18°)	1,001485 (Mascart)	2,33
			1,001478 (Lorenz)	2,28
Wasser	1,3332	0,9986 (18°)	1,000259 (Mascart)	2,75
			1,000249 (Lorenz)	2,02
Äthylalkohol	1,3625	0,791 (18°)	1,000885 (Mascart)	2,54
			1,000871 (Lorenz)	2,09
Benzol	1,503	0,881 (18°)	1,001823 (Mascart)	2,45
			1,001700 (Pryts)	1,71
Äthyläther	1,3542	0,7183 (17,1°)	1,001544 (Mascart)	2,43
			1,001521 (Lorenz	2,19

In der vorstehenden Tabelle II nach Wiener finden sich die Werte zusammengestellt, die sich für die Wienersche Größe u ergeben, wenn man diesen Wert aus Dichte und Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und ihres Dampfes berechnet. Es ist dabei die Schwierigkeit hervorzuheben, die darin besteht, daß diese Größen meist von verschiedenen Beobachtern gemessen

sind und teilweise erheblich voneinander abweichen. Aus den gefundenen Werten von u ergäbe sich im allgemeinen eine ziemlich beträchtliche Abweichung von der Kugelgestalt, insbesondere bei solchen Molekeln, welche ihrer Zusammensetzung nach, wie Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, nicht gut kugelförmig nach außen wirken können.

Im Nachstehenden (Tab. III) ist noch die Reihe der aufeinander folgenden normalen Alkohole wiedergegeben (numerische Berechnung von E. Guenther). Es ist dabei die Konstitutionsformel unter Weglassung der H angedeutet, das Zeichen x bedeutet die Stellung des Hydroxyls:

Tabelle III (nach Wiener).

Stoff	Konstitution	u
Methylalkohol	C_x	3,08
Äthylalkohol	$C-C_x$	3,15
Norm. prim. Propylalkohol	$C-C-C_x$	3,23
Norm. prim. Butylalkohol	$C-C-C-C_x$	3,20

Der zunehmende Wert der Zahl u bedeutet nach Wiener zunehmende Abweichung der Gestalt der Molekel von der Kugelform. Dies stimmt gut mit der konstitutionell angenommenen Zunahme der Länge der Molekel überein. Die Abnahme von u für Butylalkohol gegenüber dem u des Propylalkohols legt den Gedanken nahe, daß bei zu lang werdenden Molekeln die Stöße Einknickungen und so wieder Annäherungen an die Kugelgestalt herbeiführen könnten. Es ist aber zweifelhaft, ob die Genauigkeit der Beobachtungen bereits derartige Spekulationen zuläßt (Tabelle III).

Die nicht normalen Alkohole liefern kleinere u als die zugehörigen normalen, ganz der Erwartung aus der Konstitutionsformel gemäß.

Hier sind ferner Arbeiten von Schülern O. Wieners anzuführen, die den Zusammenhang zwischen Dichte der Packung, Konstitution und mechanischer Beanspruchung einerseits und der Wienerschen Formzahl andererseits untersucht haben.

Außer der mehrfach herangezogenen (S. 122 ff.) experimentellen Untersuchung von E. Ficker (34) über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen, der unter anderem Abweichungen von der Lorenz-Lorentzschen Formel feststellte, die die Fehlergrenze der Messungen entschieden überstiegen, prüfte Augustin (13) und E. Gerold (43) Dichte und Brechungsverhältnis des flüssigen Wasserstoffs und Stickstoffs bei Siedetemperatur. Die aus den Messungen zurückgerechnete Wienersche Größe u ergab sich zu

$$u = 2{,}00 \pm 0{,}02 \text{ für Wasserstoff und}$$
$$u = 2{,}12 \pm 0{,}04 \text{ für Stickstoff.}$$

E. Gerold findet für Stickstoff bei Siedetemperatur

$$u = 2{,}16 \pm 0{,}04,$$

u nimmt nach der violetten Seite des Spektrums hin zu, was Gerold in Beziehung zum Bohrschen Atommodell zu setzen sucht. Die beiden angeführten Untersuchungen ergeben somit im Gegensatze zu den Messungen an der Alkoholreihe, nach Wiener eine so gut wie vollkommen kugelförmige Gestalt der Wasserstoff- und Stickstoffmoleküle. F. Banneitz (15) untersuchte mit Hilfe einer von ihm ausgearbeiteten Resonanzmethode zur Messung von Kapazitäten die Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers, der aus senkrecht zu den Kraftlinien eingebetteten Zylindern bestand, und ermittelte hieraus die Wienersche Formzahl f. Für große Abstände der Zylinder untereinander ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit der Theorie; für dichtere Packungen aber ist die Abweichung der Formzahl größer, als zu erwarten war. Die Messungen von Banneitz zeigen daher einen wesentlichen Einfluß der Dichte der Packung auf die Formzahl, so daß man bei solchen dichten Packungen aus der Größe u einen eindeutigen Schluß auf die Gestalt der eingelagerten Teilchen allein, bzw. auf deren Abweichung von der Kugelgestalt im allgemeinen nicht wird ziehen können. Auch W. John (51) fand eine merkliche Abhängigkeit der Wienerschen Formkoeffizienten u vom Mischungsverhältnis der Bestandteile sowohl bei kugel- als auch bei würfelförmiger Gestalt der eingelagerten Teilchen. Besonders interessant ist die Feststellung von W. John (51), daß für eingelagerte Würfel bei denen zweifellos für weite Anordnungen ein Wert von u größer als 2 in Betracht kommt, für immer dichtere Anordnungen der Wert u immer kleiner wird und sich dem Grenzwerte $u = 2$ nähert, wenn die Packung so dicht wird, daß die eingelagerten Würfel mit ihren Kanten zusammenstoßen. Dies stimmt bestens überein mit dem Ergebnis, wonach die „räumliche Schachbrettanordnung" ebenso wie vollkommen irregulär isotropische Mischungen sich nach der logarithmischen Mischungsregel berechnen, welche, wie in dem vorliegenden Bericht gezeigt ist, für ein bestimmtes, ziemlich ausgedehntes Zahlenintervall numerisch mit der Formel von Lorenz-Lorentz weitgehend übereinstimmende Werte liefert.

Die logarithmische Mischungsregel.

Während O. Wiener, wie im Vorangegangenen geschildert, das Problem des Mischungskörpers in seiner allgemeinsten Gestalt formal erfaßt hat, haben die Arbeiten des Verfassers nur einen einzigen, allerdings theoretisch und experimentell bedeutsamen Spezialfall zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Von einem anderen Gebiete der stationären Strömung als O. Wiener, nämlich von der Elektrizitätsleitung in Metallen ausgehend, hatte Guertler (46) darauf hingewiesen, daß auch bei Abwesenheit aller sekundären Erscheinungen (Mischkristallbildung, chemische Verbindungen usw.), also bei Legierungen, die im festen Zustande ein reines mechanisches Gemenge ihrer Bestandteile bilden, nicht gleichzeitig Leitfähigkeit und Leitwiderstand des Aggregates nach der Newtonschen Mischungsregel berechnet werden kann. Diese an sich evidente Feststellung (46) erläuterte Guertler an dem Sonderfall der „räumlichen Schachbrett-Anordnung", die ein Aggregat gleicher Volumanteile beider Komponenten ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = 1/2$) darstellt. Diese „räumliche Schachbrett-Anordnung" ist im vorliegenden Zusammenhange dadurch bemerkenswert, daß sie beide Bestandteile vollkommen gleichberechtigt enthält. Man kann insbesondere ebensogut sagen, daß dabei der Bestandteil eins in Bestandteil zwei eingesprengt ist, wie umgekehrt und die Begrenzungen der einzelnen Bestandteile bevorzugen keine einzelne Richtung. Für die „räumliche Schachbrett-Anordnung" hat Verf. im Jahre 1909 einen Weg angegeben, um in erster Näherung den Wert des Aggregatwiderstandes im Innern des Gebietes zwischen dem arithmetischen und dem harmonischen Mittel zu berechnen (64). Ersteres ergäbe sich, wie man unmittelbar sieht, aus der Newtonschen Mischungsformel bei Anwendung auf die Widerstände, letzteres bei Anwendung der gleichen Formel auf die Leitfähigkeit der Bestandteile. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigte durchaus befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen Matthiessens an den Legierungen von Zinn, Zink, Blei und Cadmium, welche reine Gemenge darstellen. Es hat dann C. Benedicks (17) die interessante Bemerkung hinzugefügt, daß für den Fall einer zweidimensionalen Schachbrett-Anordnung der Aggregatwiderstand (und auch die Leitfähigkeit) sich als das geometrische Mittel aus den entsprechenden Werten der Bestandteile ergibt. Letzteres liegt bekanntlich zwischen dem arithmetischen und dem harmonischen Mittel zweier beliebiger Zahlen. Verf. hat dann (1918) gezeigt, daß die für einen isotrop gleichberechtigten Mischkörper dort gemachte Überlegung sich auf ein vollkommen regelloses Gemisch übertragen läßt, vorausgesetzt, daß die „Korngröße" der Bestandteile klein gegenüber der Gesamtgröße des Aggregates ist (62). Dieser Nachweis ruht auf der Anwendung eines Satzes, den zuerst Rayleigh ausgesprochen hat und der im wesentlichen besagt, daß durch Einfügung einer Schar nichtleitender Flächen der Widerstand eines körperlichen Leiters nur vergrößert, durch Einsetzen einer Schar unendlich leitender Zwischenflächen dagegen nur verringert werden kann. Von diesem Satz wurde durch den Verf. Gebrauch gemacht, in der Weise, daß die Korngröße zwar als klein gegenüber dem Volumen des Gesamtaggregates, aber groß gegenüber dem äquidistanten Abstande, der für die Betrachtung eingeführten nichtleitenden bzw. unendlich leitenden Zwischenschichten angenommen wurde. Dadurch erscheint der im Eingang dieses Absatzes hervorgehobene Spezialfall der isotrop gleichberechtigten oder vollkommen ungeordneten Anordnung definiert und dadurch erhält die Frage nach dem Werte des Aggregatwiderstandes bzw. der Aggregatleitfähigkeit eines derartig aufgebauten Mischkörpers einen bestimmten eindeutigen Sinn.

Nachdem Verf. bereits 1918 an einem Spezialfall zeigen konnte, daß der vorerwähnte Rayleighsche Satz in infinitesimaler Anwendung weit engere Grenzen anzugeben gestattet, als sie u. a. von Guertler durch das arithmetische und durch das harmonische Mittel angegeben waren, hat er (1924) diese Methode auf eine größere Anzahl von Partikelgestalten und auf verschiedene Raumgitteranordnungen angewendet (59). Die gesuchte Funktion, die den Widerstand bzw. die Leitfähigkeit des Aggregates in dem vorliegenden Spezialfalle der vollkommen ungeordneten Anordnung liefert, muß innerhalb der so gewonnenen engen Schrankenwerte liegen. Es zeigt sich, daß die Funktion

$$w = w_1^{\vartheta_1} \cdot w_2^{\vartheta_2} \quad \text{oder} \quad \lg w = \vartheta_1 \lg w_1 + \vartheta_2 \lg w_2$$

dieser Anforderung genügt, indem ihre Werte entlang dem ganzen Mischungsintervall von 0—100 Prozent ($\vartheta_1 = 0$ bis $\vartheta_1 = 1$) innerhalb des Schrankenintervalls, und zwar weitgehend in der Mitte desselben liegen.

Für zweidimensionale Aggregate bedeuten dabei ϑ_1 uad ϑ_2 unmittelbar die wirklichen Raumanteile der beiden Bestandteile an dem binären Mischkörper; für dreidimensionale Aggregate sind es die vom Verf. als „reduzierte Raumanteile" bezeichneten Größen.

Auf Anregung Wieners hat es Verf. unternommen (60), die von einem Schüler Wieners, E. Ficker, experimentell gemessenen Werte an künstlich aufgebauten Dielektrika daraufhin

zu untersuchen, ob sich dieselben den für die elektrische Leitfähigkeit metallisch leitender Mischkörper gewonnenen Ergebnissen einordnen. Es zeigte sich hierbei die erwartete Analogie zwischen Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante künstlich aufgebauter Mischkörper im vollen Umfange bestätigt innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen.

Die von E. Ficker auf Veranlassung von O. Wiener gemessenen Werte erfuhren dabei eine Bestätigung insofern, als sie sehr gut innerhalb der neuen, vom Verf. aufgestellten engen Schranken liegen, wo diese bestimmt sind.

Die vom Verf. aufgestellte „allgemeine Widerstandsfunktion" (59) (logarithmische Mischungsregel) für zwei- bzw. dreidimensionale Aggregate steht mit den von Ficker gefundenen Werten ausnahmslos im Einklang.

Schließlich wurde die „logarithmische Mischungsregel" für die Berechnung des Brechungsverhältnisses binärer Gemische erprobt. Setzt man nämlich

$$\varepsilon = n^2,$$

wo n das Brechungsverhältnis bezeichnet, so folgt auch

$$\lg n = \vartheta_1 \lg n_1 + \vartheta_2 \lg n_2.$$

Die Untersuchung des vorhandenen Messungsmaterials über das Brechungsverhältnis von binären Gemischen hat bereits zu dem Ergebnis geführt, daß die logarithmische Mischungsformel im allgemeinen, d. h. wenn auch hier wieder keine sekundären Erscheinungen (Volumkontraktion, Verbindungsbildung usw.) auftreten, sehr weitgehend erfüllt ist. Entsprechend der weitaus größeren Genauigkeit, mit der Messungen des Brechungsverhältnisses ausgeführt werden können, läßt sich auch die Übereinstimmung der experimentellen mit den nach der logarithmischen Mischungsregel errechneten Werte um etwa eine Zehnerpotenz weiter verfolgen, als dies für die Dielektrizitätskonstante künstlicher Mischkörper der Fall ist (58).

Die logarithmische Mischungsregel hat eine wesentliche Eigenschaft, die keiner anderen bisher aufgestellten Mischungsregel zukommt: sie drückt reziproke Materialkonstanten des Mischkörpers, z. B. Widerstand-Leitfähigkeit, in identisch gleicher Form aus. Sie allein liefert daher auch numerisch identische Werte für die die Eigenschaften des Mischkörpers charakterisierenden Größen, gleichgültig, ob man die Formel zur Berechnung der betreffenden Größe selbst oder ihres Reziprokums anwendet. Gerade diese Eigenschaft aber wird man von einer Mischformel zur Berechnung des Brechungsindex fordern müssen, wenn man an die Bedeutung desselben als Verhältnis zweier Fortpflanzungsgeschwindigkeiten denkt. Zumindesten ist kein Grund ersichtlich, weshalb für dieses Verhältnis — in der ursprünglichen Weise aufgefaßt — ein anderes Gesetz bei Berechnung des Mischungswertes obwalten sollte als für das Reziprokum, das dieselben beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten — lediglich in umgekehrter Reihenfolge — miteinander ins Verhältnis setzt.

Auf das Ergebnis der Verwendung der logarithmischen Mischungsregel zur Berechnung des Brechungsverhältnisses von Gemischen wird noch später im einzelnen zurückzukommen sein. Hier sei nur angeführt, daß sich bei Vorhandensein einer Volumkontraktion gegenüber der logarithmischen Mischungsregel eine Abweichung ergibt, so zwar, daß die Größe der Volumkontraktion mit beträchtlicher Genauigkeit daraus ausgewertet werden kann. Untersuchungen betreffend die Anwendung der logarithmischen Mischungsformel auf die Wärmeleitfähigkeit und die Permeabilität von Mischkörpern sind im Gange.

II.

Vergleichende Untersuchung der bisher für den Mischkörper aufgestellten Formeln.

Allgemeines.

Die Tatsache, daß zur Berechnung von Widerstand, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Brechungsverhältnis von Mischkörpern lange Zeit hindurch und bis heute mehrere miteinander nicht in Einklang zu bringende Formeln nebeneinander Verwendung fanden, und jede derselben sich innerhalb eines gewissen Gebietes zur Darstellung der experimentellen Werte als brauchbar erwies, macht eine vergleichende Untersuchung der Ergebnisse, zu denen diese Formeln führen, erwünscht.

Dieser Vergleich wird übersichtlich und anschaulich darstellbar, wenn wir uns zunächst auf die Betrachtung von Mischkörpern beschränken, die aus gleichen Raumanteilen der beiden Bestandteile aufgebaut sind.

Der Veranlassung dieser Zusammenstellung entsprechend, soll im folgenden insbesondere immer von der Dielektrizitätskonstante die Rede sein; es sei aber besonders angemerkt, daß die Untersuchung und ihre Ergebnisse mutatis mutandis auch für die elektrische Leitfähigkeit, den elektrischen Leitungswiderstand usw. eines Mischkörpers anwendbar sind.

Die Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers ε wird außer ihrer Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung des Aufbaus jedenfalls eine Funktion der Dielektrizitätskonstante ε_1 und ε_2 der beiden Bestandteile sein. Wir wählen nun für unsere Untersuchung den Weg, daß wir

fragen, welche Wertepaare ε_1 und ε_2 gemäß der verschiedenen, in Betracht kommenden Formeln zu ein und demselben gleichen Wert ε führen.

Parallel- und Reihen-Schaltung.

Wir gehen von den beiden Extremfällen des Mischkörpers aus: reine Parallel- und reine

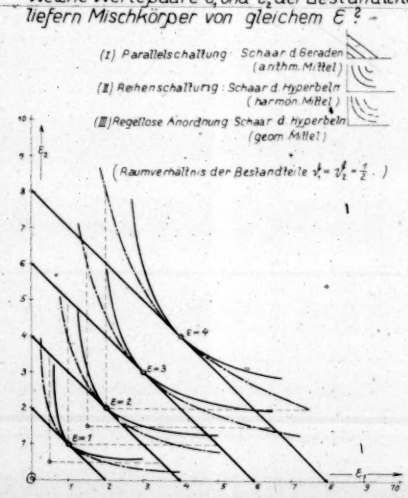


Fig. 1.

Reihenschaltung. Parallelschaltung ergibt für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers,

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

das arithmetische Mittel. Reihenschaltung dagegen liefert:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}\right),$$

das harmonische Mittel aus der Dielektrizitätskonstante der Bestandteile. Trägt man ε_1 und ε_2 als Bezugsgrößen x und y in ein ebenes Bezugssystem ein und faßt man $\varepsilon = 2c$ als Parameter auf, so ergibt Parallelschaltung die Schar der Geraden

$$x + y = 4c,$$

Reihenschaltung eine Schar gleichseitiger Hyperbeln

$$xy = cx + cy \quad \text{oder} \quad (x-c)(y-c) = c^2,$$

deren Asymptoten mit den Bezugsachsen parallel laufen im Abstande gleich dem Parameter c. Für $x = y$ ist jedes Individuum der Geradenschar Tangente an das entsprechende Individuum der Hyperbelschar, entsprechend dem Umstand, daß bei kleinen Unterschieden zwischen ε_1 und ε_2 auch der Unterschied des Einflusses von Nebeneinanderschaltung und Reihenschaltung klein wird (vgl. Fig 1).

Die regellose Anordnung.

Die logarithmische Mischungsregel, die vom Verfasser für regellose und solche regelmäßige isotrope Aggregate gegeben wurde, bei denen beide Bestandteile gleichberechtigt auftreten:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^{\vartheta_1} \cdot \varepsilon_2^{\vartheta_2}$$

liefert für

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$$

als Wert für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2},$$

also das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile. Wenden wir die eben gebrauchte analytische Darstellung an, um die Wertpaare ε_1 und ε_2 zusammenzufassen, welche die gleiche Dielektrizitätskonstante ε des Mischkörpers liefern, so erhalten wir die Schar der gleichseitigen Hyperbeln

$$xy = 4c^2,$$

deren Asymptoten mit den Bezugsachsen zusammenfallen, also die Boyle-Mariottesche Hyperbelschar.

Man sieht unmittelbar, daß alle diese 3 Kurvenscharen das von Wiener hervorgehobene Proportionalitätspostulat streng erfüllen, wonach die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers den m-fachen Wert annimmt, wenn man die Dielektrizitätskonstanten der beiden Bestandteile ver-m-facht.

Denn sowohl für $x + y = 4c$
als auch für $xy = c(x + y)$
und für $xy = 4c^2$
wächst c und somit auch $\varepsilon = 2c$ proportional bei proportionalem Wachstum des Maßstabes von x und y.

Jeder andere gesetzmäßige Aufbau des Mischkörpers gleicher Raumanteile als eine der bisher untersuchten 3 Anordnungen muß eine neue Kurvenschar liefern, die gleichfalls der Wienerschen „Forderung der Proportionalität" genügt (109).

Die Formel von Lorenz-Lorentz.

Wir wollen nun zunächst die Formel von Lorenz-Lorentz nach dieser Betrachtungsweise

einer Prüfung unterziehen. Auch die Formel von Lorenz-Lorentz

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\vartheta_1\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}+\vartheta_2\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}$$

liefert als Ort gleicher Dielektrizitätskonstanten ε des Mischkörpers eine Schar von Hyperbeln. Nach ε aufgelöst erhält man nämlich für $\vartheta_1=\vartheta_2=\frac{1}{2}$ den Ausdruck:

$$\frac{\varepsilon}{2}=\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2+\varepsilon_1+\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2+4} \quad \text{oder} \quad c=\frac{xy+x+y}{x+y+4}$$

Diese Gleichung läßt sich auch schreiben

$$(x+(1-c)]\cdot[y+(1-c)]-(1+c)^2=0.$$

Daß diese Hyperbelschar mit keiner der drei bisher aufgezeigten Hyperbelscharen übereinstimmt, ist natürlich kein Kriterium gegen die Anwendbarkeit der Formel von Lorenz-Lorentz überhaupt. Daß sie nicht für beliebige Anordnungen gelten kann, ist a priori klar, da sie sicher weder für den Extremfall der Nebeneinanderschaltung noch für den der Hintereinanderschaltung Geltung hat. Die Formel von Lorenz-Lorentz könnte aber an sich trotzdem für irgendeine bestimmte Anordnung, z. B. etwa für Kugeln in tesseraler Raumgitteranordnung oder für eine andere Struktur Geltung haben, vorausgesetzt nur, daß die Wienersche Proportionalitätsforderung erfüllt ist. Diese Forderung jedoch ist, wie man unmittelbar der Gleichung der Hyperbelschar oder auch der Fig. 2 entnimmt, nicht erfüllt. Im Diagramm ist die Schar der Lorenz-Hyperbeln (ausgezogen) zugleich mit der Schar der Hyperbeln, die sich aus der logarithmischen Mischungsregel ergeben (strichpunktiert), eingezeichnet. Da nun beide Scharen ein Deckelement haben und die Schar der Boyle-Mariotteschen Hyperbeln der Proportionalitätsforderung genügt, so tut es die Schar der Lorenz-Hyperbeln sicher nicht. Auf diesen grundsätzlichen Mangel der Formel von Lorenz-Lorentz hat Wiener hingewiesen (109).

Es ist nun aber recht interessant, die Schar der Lorenzhyperbeln mit der Schar der Hyperbeln für regellose Anordnung (logarithmische Mischungsregel) im einzelnen zu vergleichen: Die Lorenz-Kurven unterhalb der Hyperbel $\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}=2$, d. h. für $c<1$, liegen längs ihres ganzen Verlaufs unterhalb der entsprechenden Kurven für regellose Anordnung. In dem Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}<2$ liefert die Formel von Lorenz-Lorentz somit größere Werte für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers als die logarithmische Mischungsregel. Im Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}>2$, d. h. $c>1$ dagegen verlaufen die Lorenz-Hyperbeln durchaus oberhalb der zugehörigen Hyperbeln gemäß der logarithmischen Mischungsregel. Somit liefert die Regel von Lorenz-Lorentz im Gebiete $\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}>2$ durchwegs kleinere Werte für die Dielektrizitätskonstante ε bei gegebenen Werten ε_1 und ε_2 der Bestandteile, als die logarithmische Mischungsregel.

Vergleich der Ergebnisse der Formel von Lorenz-Lorentz: $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\vartheta_1\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}+\vartheta_2\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}$

mit den Ergebnissen für regellose Anordnung nach der logarith. Mischungsregel:

$\varepsilon=\varepsilon_1^{\vartheta_1}\cdot\varepsilon_2^{\vartheta_2}$ (Raumverh. d. Bestandt. $\vartheta_1=\vartheta_2=\frac{1}{2}$.)

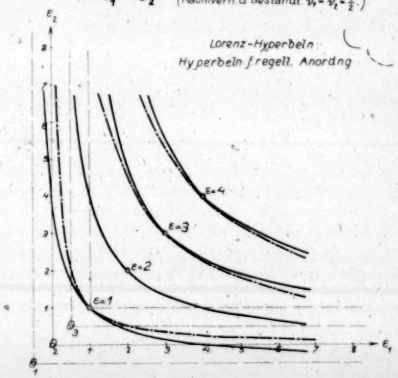


Fig. 2.

Für den Grenzfall $\varepsilon=\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}=2$, d. h. für $c=1$ schließlich, fällt die Kurve nach Lorenz-Lorentz mit der nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebenden längs ihres ganzen Verlaufes exakt zusammen.

Dies erklärt die gute Brauchbarkeit der Formel von Lorenz-Lorentz z. B. für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses vieler binärer Gemische als empirische Näherungsformel.

Für sehr viele Gemische liegt der Wert des Produktes der beiden Brechungsverhältnisse der Bestandteile $n_1n_2=\sqrt{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}$ bei dem Wert 2 oder in einiger Nachbarschaft desselben; es gibt z. B. Wasser $n_1=\frac{4}{3}$ und Pyridin $n_2=\frac{3}{2}$ den Wert $n_1n_2=2$. Man wird daher nicht erstaunt sein, daß für regellose binäre Gemische innerhalb des Bereiches etwa

$$1<n_1n_2<3,$$

das die große Mehrzahl der praktisch untersuchten Fälle einschließt, die Regel von Lorenz-Lorentz zu durchaus brauchbaren, mit der Erfahrung in guter Näherung stehenden Werten geführt hat, namentlich dann, wenn außerdem der Quotient $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ nicht zu weit von der Einheit entfernt liegt. Die Abweichung zwischen einer Lorenz-Hyperbel und der zugehörigen Hyperbel nach der logarithmischen Mischungsregel wächst ja, wie auch Diagramm (Fig. 2) anschaulich zeigt, für gleiches Produkt $\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$ mit der Abweichung des Quotienten $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ von der Einheit.

Das Ergebnis der Prüfung der Formel von Lorenz-Lorentz läßt sich zusammenfassen wie folgt:

I. Die Schar der Lorenz-Hyperbeln erfüllt im allgemeinen das Wienersche Proportionalitätspostulat nicht; sie vermag daher überhaupt keine mögliche Mischkörperstruktur exakt zu beschreiben.

II. Für einen bestimmten Parameter, nämlich für $c = 1$ entsprechend $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} = 2$ fällt die Lorenz-Hyperbel mit der Hyperbel, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel ergibt, längs ihres ganzen Verlaufes exakt zusammen.

In der Umgebung des Wertes $\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} = 2$ ist die Abweichung der Formel von Lorenz-Lorentz namentlich für Werte $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, die nicht zu stark von der Einheit abweichen, sehr gering. Damit ist das Gebiet umschrieben, innerhalb dessen die Lorenz-Lorentzsche Formel die Eigenschaften regellos aufgebauter binärer Mischkörper mit brauchbarer Annäherung beschreibt.

Die Formel von Wiener, angewendet auf Mischkörper aus zwei Bestandteilen mit gleichem Raumanteil.

Die Wienersche Mischungsformel

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + 2\varepsilon_u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u}$$

gibt für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + 2\varepsilon_u} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_u\varepsilon_1 + \varepsilon_u\varepsilon_2 - 4\varepsilon_u^2}{\varepsilon_1\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u\varepsilon_2 + 4\varepsilon_u^2}$$

und

$$\varepsilon = 2 \cdot \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_u\varepsilon_1 + \varepsilon_u\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 4\varepsilon_u}$$

Trägt man die DK der beiden Bestandteile ε_1 und ε_2 des Mischkörpers wieder als rechtwinklige Bezugsgrößen auf $\varepsilon_1 = x, \varepsilon_2 = y$, so liefert die obige Gleichung eine Kurvenschar mit dem Parameter $c = \frac{\varepsilon}{2}$, wobei aber in der Wienerschen Gleichung im Gegensatz zu der Formel von Lorenz-Lorentz noch eine vorläufig unbestimmte Größe vorkommt, nämlich ε_u, die wir im Folgenden für den Augenblick mit z bezeichnen wollen. Diese Buchstaben eingesetzt, erhält man

$$c\,x + c\,y + 4\,c\,z = x\,y + z\,x + z\,y$$

oder

$$[x + (z - c)] \cdot [y + (z - c)] - (z + c)^2 = 0.$$

Man sieht: Auch die Wienersche Formel liefert für Gemische gleicher Raumanteile gleichseitige Hyperbeln; es besteht aber der Unterschied, daß man an Stelle jeder einzelnen Kurve der Lorenz-Schar ein ganzes Büschel von Hyperbeln erhält, entsprechend den unendlichen vielen möglichen Werten von $z = 0$ bis $z = \infty$. Alle Hyperbeln eines aus der Büschelschar herausgegriffenen Büschels sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen gemeinsamen Berührungspunkt mit den Koordinaten $x = y$ haben. Für beliebige c, also für jedes einzelne Hyperbelbüschel gilt:

1. für $z = 0$ erhält man

$$(x - c)(y - c) - c^2 = 0.$$

Das ist die Hyperbel der Hintereinanderschaltung.

2. für $z = \infty$ nach vorhergehender Division der ganzen Gleichung durch z

$$x + y - 4c = 0.$$

Das ist die Gerade (degenerierte Hyperbel) der Nebeneinanderschaltung.

Dies sind die beiden äußeren Begrenzungskurven jedes Büschels; die Fläche zwischen den beiden Grenzkurven wird von den Hyperbeln des Büschels erfüllt.

Im Innern jedes Büschels ist enthalten:

3. für $z = c$

$$xy - 4c^2 = 0,$$

also die Hyperbel, die aus der logarithmischen Mischungsregel folgt.

4. für $z = 1$

$$[x + (1 - c)] \cdot [y + (1 - c)] - (1 + c)^2 = 0$$

also die Lorenzsche Hyperbel. Dies ist ja übrigens selbstverständlich, da eben für $\varepsilon_u = z = 1$ die Wienersche Formel in die Lorenz-Lorentzsche übergeht.

Wir erhalten also zunächst das wichtige Ergebnis: Während die Formel von Lorenz-Lorentz mit der logarithmischen Mischungsformel im allgemeinen unvereinbare Ergebnisse liefert, enthält die Wienersche Formel die ganze Schar der aus der logarithmischen

Mischungsregel sich ergebenden Hyperbeln exakt in sich.

Da ferner das Wienersche Hyperbelbüschel das Gebiet zwischen den beiden Grenzkurven für Reihen- und Parallelschaltung dicht erfüllt, die DK eines beliebig aufgebauten Mischkörpers ε

Das Wienersche Hyperbel-Büschel für Mischkörper mit der Dielektr.-Konst. ε=1.

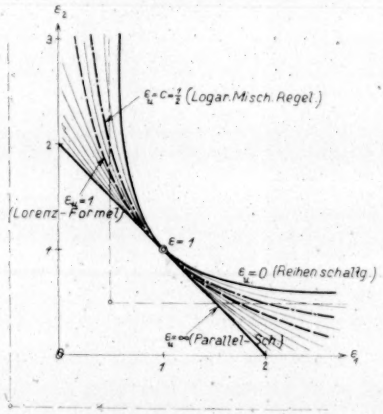


Fig. 3.

aber innerhalb dieser Schranken liegen muß, ergibt sich, daß die Wienersche Formel dem Wertegebiet nach jeder möglichen Aggregatanordnung gerecht zu werden vermag (Fig. 3).

Von besonderer Fruchtbarkeit ist nun die Untersuchung der durch die Wienersche Formel definierten Hyperbelbüschel auf die schon wiederholt hervorgehobene „Proportionalitätsforderung" hin.

Während die Schar der Lorenzhyperbeln, wie wir gesehen haben, der Proportionalitätsforderung offenbar nicht genügt, für große Werte des Verhältnisses sie sogar gröblich verletzt, wie an späterer Stelle noch zahlenmäßig betrachtet wird, liefern die Wienerschen Büschel ohne weiteres gleich drei Scharen von Hyperbeln, die der Proportionalitätsforderung genügen, d. h., die sich also auf eine einzige Kurve durch Verkleinerung des Koordinatenmaßstabes zusammenziehen lassen.

Es ist dies: erstens die Schar der Geraden (gleichzeitig Hyperbeln mit der Asymptotenentfernung vom Ursprung $= \infty$), die den Fall der Nebeneinanderschaltung kennzeichnen.

zweitens die Schar der Hyperbeln (Entfernung des Asymptoten-Schnittpunktes vom Ursprung gleich der halben Scheiteldistanz), die den Fall der Reihenschaltung kennzeichnen,

drittens: die Schar der Hyperbeln (Entfernung des Asymptotenschnittpunktes vom Ursprung $= 0$), die den Fall der regellosen Anordnung der Gemischpartikel kennzeichnen, entsprechend der logarithmischen Mischungsregel.

Es fragt sich nun, ob die herausgegriffenen drei Scharen die einzigen innerhalb der Wienerschen Büschel sind, für die die Proportionalitätsforderung erfüllt ist. Selbst wenn dies der Fall wäre, so wäre der Fortschritt, den die Formel von Wiener gegenüber der von Lorenz bedeutet, welche der Proportionalitätsforderung gar nicht genügt, ein gewaltiger; sie umspannte dann zumindest die beiden Grenzfälle sowie auch den Fall regelloser Anordnung exakt.

Daß die Wienersche Formel die beiden Grenzfälle deckt, ist schon von ihrem Urheber hervorgehoben worden. Daß sie aber auch den Fall der regellosen Anordnung in gleicher Weise in sich begreift, konnte damals noch nicht in Erscheinung treten, da die logarithmische Mischungsregel noch nicht bekannt war. Wie nahe aber Wiener schon 1912 auch an dieses Ergebnis herangekommen war, geht aus der Betrachtung der von dem genannten Forscher in seiner „Theorie des Mischkörpers" auf S. 583 mitgeteilten Tabelle hervor, die hier auszugsweise wiederholt werden muß (Tabelle IV).

Tabelle IV (nach Wiener).

Anordnung	ε_u	Mischformel
Allgemeine Formel	ε_u	$\frac{\varepsilon-\varepsilon_u}{\varepsilon+2\varepsilon_u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_u}{\varepsilon_1+2\varepsilon_u}+\vartheta_2\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_u}{\varepsilon_2+2\varepsilon_u}$
Schichten $\perp$ zu den Kraftlinien	0	$\frac{1}{\varepsilon}=\frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1}+\frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2}$
Kreiszylinder (1) in (2) $\perp$ zu den Kraftlinien	ε_2 / 2	$\frac{\varepsilon-\varepsilon_2}{\varepsilon+\varepsilon_2}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$
Kreiszylinder (2) in (1) $\perp$ zu den Kraftlinien	ε_1 / 2	$\frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{\varepsilon+\varepsilon_1}=\vartheta_2\cdot\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$
Schichten $\parallel$ zu den Kraftlinien	∞	$\varepsilon=\vartheta_1\varepsilon_1+\vartheta_2\varepsilon_2$

Wiener gibt somit für die Größe ε_u, die wir bei der Kurvenbetrachtung vorübergehend mit z bezeichnet hatten, an: für den Fall von Kreiszylindern, deren Achsen zum Kraftfluß senkrecht verlaufen:

$$z = \varepsilon_u = \frac{\varepsilon_2}{2},$$ wenn Bestandteil (1) in (2)

und

$$z = \varepsilon_u = \frac{\varepsilon_1}{2},$$ wenn Bestandteil (2) in (1)

eingesprengt ist.

Für einen Mischkörper, in welchem ohne Bevorzugung des einen Bestandteiles vor dem anderen sowohl (1) in (2) als auch (2) in (1) eingesprengt erscheint, muß sich auch ein Wert

$$\frac{\varepsilon_1}{2} < \varepsilon_u < \frac{\varepsilon_2}{2}$$

ergeben. (Wenn die D.K. des zweiten Bestandteiles als die größere gedacht ist.)

Nun bleibt aber, mag $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ so klein sein, wie immer, ohne Rücksicht auf die Struktur des Mischkörpers:

$$\frac{\varepsilon_1}{2} < \frac{\varepsilon}{2} < \frac{\varepsilon_2}{2}.$$

Im Vorausgehenden ist aber gezeigt, daß $z = c$, das heißt: $\varepsilon_u = \frac{\varepsilon}{2}$, gerade jene Hyperbeln aus den Wienerschen Büscheln herausondert, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel, d. h. für regellose und keinen der beiden Bestandteile bevorzugende Strukturen ergeben.

Es gibt nun aber tatsächlich nicht nur drei, sondern unendlich viele Scharen von Hyperbeln, die man aus den Wienerschen Büscheln so heraussondern kann, daß für alle Hyperbeln einer Schar der Proportionalitätsforderung strenge genügt wird. Man erfaßt alle diese Scharen mit einem Schlage, wenn man setzt:

$$\varepsilon_u = u \cdot \frac{\varepsilon}{2}$$

oder in der Bezeichnungsweise der analytischen Betrachtung (siehe Diagramm, Fig. 3 und 4)

$$z = u \cdot c.$$

Für $\varepsilon = 1$ wird $u = 2\varepsilon_u$; für $\varepsilon = 1$ wird somit die Größe u identisch gleich dem Wienerschen u.

Durch diese Einsetzung geht nämlich die Wienersche Formel, angewendet auf Gemische gleicher Raumanteile, über in

$$\Big[x + c(u-1)\Big] \cdot \Big[y + c(u-1)\Big] - c^2(u+1)^2 = 0.$$

Jeder Wert u von 0 bis ∞ gibt eine Hyperbelschar mit dem Parameter c.

Daß nun alle diese Scharen, und zwar jede für sich, der Proportionalitätsforderung strenge genügen, ersieht man ohne weiteres auf folgende Weise:

Die Scheitelpunkte der Hyperbeln einer solchen Schar sind gekennzeichnet durch:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon, \text{ also } x = y = 2c.$$

Einsetzen dieser Werte in die Gleichung ergibt:

$$(u+1)^2 \cdot c^2 = (u+1)^2 \cdot c^2;$$

sie wird also identisch erfüllt.

Die Asymptotenachsen haben beide von den zu ihnen parallelen Bezugsachsen den gleichen Abstand $c\,(u-1)$. Wird also x und y proportional verändert (vergrößert oder verkleinert), so ändert sich nicht nur die Scheitelkoordinate $2c$ im gleichen Verhältnis, sondern auch die Asymptotendistanz $c\,(u-1)$, d. h. die durch proportionale Deformation der Koordinaten entstandene neue Hyperbel hat mit einer jeweils anderen der gleichen Schar nicht bloß gleichen Scheitel, sondern auch gleiche Asymptoten und fällt somit vollkommen mit ihr zusammen.

1. $u = 0$ liefert $z = 0$, somit die Hyperbeln der Hintereinanderschaltung;

2. $u = \infty$ liefert $z = \infty$, somit die Geradenschar der Parallelschaltung;

3. $u = 1$ liefert $z = c$, die Hyperbeln entsprechend der logarithmischen Mischungsregel.

Die schon vor Aufstellung der allgemeinen Lösung früher ins Auge gefaßten drei Scharen von Hyperbeln, die der Proportionalitätsforderung entsprechen, sind also nicht bloß in der allgemeinen Lösung enthalten, sondern nehmen auch eine bestimmte Ausnahmestellung ein; sie bilden eine Gruppe mit der Gruppeneigenschaft, daß man durch Vertauschung von u mit $\frac{1}{u}$ stets wieder eine Kurve der Gruppe erhält.

4. Zahlenmäßiges Beispiel für einen der anderen Fälle.

Wir wollen zuletzt noch einen Fall eines Mischkörpers mit bestimmtem regelmäßigen Aufbau untersuchen, der weder dem Grenzfall der Parallelschaltung noch dem der Reihenschaltung entspricht, der aber auch nicht in der Weise zwischen beiden liegt, wie der vollkommen regellose oder der „gleichberechtigte" Aufbau. Als Beispiel greifen wir $u = 2$ heraus, d. h. die Anordnung der Bestandteile im Aggregat soll näher der Parallelschaltung liegen als der Hintereinanderschaltung (Fig. 4).

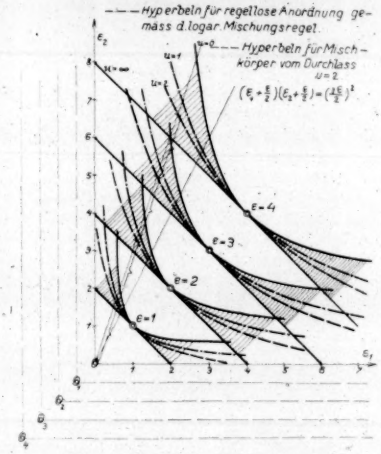


Fig. 4.

Die Gleichung der Hyperbelschar lautet für $u = 2$

$$(x + c)(y + c) - 9c^2 = 0.$$

Wir setzen nun nacheinander einige Werte für c (oder $\frac{\varepsilon}{2}$) ein, um einzelne Hyperbeln der betrachteten Schar herauszugreifen.

$$c = {}^1/_2 \text{ (oder } \varepsilon = 1)$$

liefert:

$$(x + {}^1/_2)(y + {}^1/_2) - \frac{9}{4} = 0.$$

Das ist zufällig eine Lorenz-Hyperbel, und zwar gerade die im vorausgegangenen Diagramm (Fig. 3) gezeichnete. Die dieser Hyperbel nach der Proportionalitätsforderung zugeordneten anderen Hyperbeln der Schar sind nun freilich keine Lorenz-Hyperbeln; wir schreiben einige davon an, die auch im nächsten Diagramm (Fig. 4) eingezeichnet sind:

$$c = 1 \text{ (oder } \varepsilon = 2)$$

liefert:

$$(x + 1)(y + 1) - 9 = 0.$$

Das ist offensichtlich keine Lorenz-Hyperbel mehr, denn die Lorenz-Hyperbel für $\varepsilon = 2$ lautet, wie wir gesehen haben:

$$xy = 4.$$

Schließlich etwa

$$c = \frac{3}{2} \text{ (oder } \varepsilon = 3)$$

liefert:

$$\left(x + \frac{3}{2}\right)\left(y + \frac{3}{2}\right) - \left(\frac{9}{2}\right)^2 = 0.$$

Während die Lorenz-Hyperbeln für ein und dieselbe Struktur, also für den Aufbau eines Mischkörpers bei proportional wachsenden Werten von x und y (ε_1 und ε_2) ganz unbegründeter- und unberechtigterweise Werte liefern, die sich immer mehr jenen nähern, die im Fall der Hintereinanderschaltung auftreten würden, behalten die Hyperbeln unserer Schar $u = 2$ ihre Stellung innerhalb der Wienerschen Büschel, wie man übersichtlich auch dem Diagramm (Fig. 4) entnehmen kann, bei. Zusammenfassend kann man sagen: I. Die Wienersche Formel vermag, dem Wertgebiet nach, die Dielektrizitätskonstante ε des Mischkörpers, als hervorgegangen aus den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 der Bestandteile für jede mögliche Aggregatanordnung, zu liefern.

II. Die Wienersche Formel enthält die drei ausgezeichneten Fälle: Parallelschaltung $\varepsilon_u = \infty$, Hintereinanderschaltung $\varepsilon_u = 0$ und regellose (gleichberechtigte) Schaltung $\varepsilon_u = \frac{\varepsilon}{2}$ in sich.

III. Außer in diesen drei ausgezeichneten Fällen erfüllt die Wienersche Formel das Proportionalitätspostulat noch in einer unendlich großen Anzahl von Fällen, nämlich für $\varepsilon_u = u \cdot \frac{\varepsilon}{2}$, wo u eine beliebige positive Zahl ist; d. h. immer dann, wenn ε_u der Dielektrizitätskonstanten des Aggregats ε proportional gesetzt wird. Man kann dann u im Sinne Wieners als Maß für den „Durchlaß" des Mischkörpers bezeichnen. Je größer u, desto näher steht das Aggregat der Parallelschaltung, je kleiner u, desto mehr nähert es sich dem Grenzfall der Reihenschaltung. Ein regelloser oder gleichberechtigt regelmäßiger Aufbau (z. B. das räumliche Schachaggregat) steht zwischen beiden Grenzfällen und ist durch den „Durchlaß" $u = 1$ gekennzeichnet[1].

Die Rayleighsche Methode.

Den an sich naheliegendsten, für die Rechnung aber schwierigsten Weg, die Eigenschaften des Mischkörpers mit den Hilfsmitteln der Potentialtheorie zu ermitteln, hat Rayleigh beschritten (82).

[1] Eine Verallgemeinerung der in diesem Kapitel gegebenen vergleichenden Untersuchung auf Aggregate mit beliebigem Raumverhältnis der Bestandteile würde die Mittel der Darstellung sehr komplizieren, ohne die im Vorangegangenen bereits gewonnene Übersicht wesentlich zu erweitern.

Rayleigh behandelt dort die beiden besonderen Fälle parallel gestellter, kongruenter Zylinder, deren Achsen in regelmäßiger rechteckiger Anordnung liegen — also ein typisch zweidimensionales Problem — und weiter den Fall kongruenter Kugeln in regelmäßiger rechtwinklig parallelepidischer Anordnung — ein dreidimensionales Problem. Eine genäherte Ausrechnung der Konstanten wird für den Fall einer rechteckigen Anordnung von Zylindern und einer kubischen der Kugeln durchgeführt.

Jüngst hat J. Runge (88) die Rayleighsche Rechnung für binäre Metalllegierungen, bei denen keine sekundären Erscheinungen, wie Mischkristallbildung, auftreten, angewendet und auf hohlzylindrische Einschlüsse, die selbst wieder das äußere Einbettungsmaterial als Einschluß enthalten, erweitert.

Wir betrachten den Fall parallel gestellter, in regelmäßiger quadratischer Gitteranordnung eingesprengter Zylinder. Das Ergebnis der Rayleighschen Rechnung hängt nur von dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten (Leitfähigkeit usw.) der beiden Bestandteile des gekennzeichneten Mischkörpers ab, entspricht daher von vornherein streng dem Proportionalitätspostulat. Es sei die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mittels $\varepsilon_1 = 1$, die der Einsprengung $\varepsilon_2 = v$, so daß also v zugleich auch das Verhältnis $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ der beiden Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile bezeichnet, schließlich bezeichne ε wieder wie in den früheren Mischformeln die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers. Dann ist nach Rayleigh in dem eben besprochenen Fall paralleler Zylinder für eine zur Zylinderachse senkrechte Richtung, wenn de echte Bruch ϑ den Raumanteil der Einsprengung bezeichnet:

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\vartheta}{\vartheta + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}(c_1\vartheta^4 + c_2\vartheta^8 + \dots)},$$

wobei

$$c_1 = 0{,}30584$$

$$c_2 = 0{,}013363$$

ist.

Für den bereits im Vorangegangenen mehrfach herangezogenen Fall $\vartheta = \frac{1}{2}$ nimmt die Rayleighsche Formel die Form an:

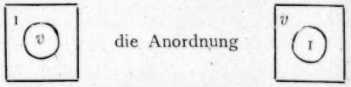
$$\varepsilon = \frac{-\frac{1}{2} + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}k}{\frac{1}{2} + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}k},$$

wo zur Abkürzung:

$$k = \frac{0{,}30584}{16} + \frac{0{,}013363}{256} + \dots$$

gesetzt ist.

Wir können uns nun die Frage vorlegen, welchen Wert für die Dielektrizitätskonstante das Aggregat aus denselben beiden aufbauenden Bestandteilen gleichen Raumanteils liefert, wenn man das Material der Einsprengung und das des umgebenden Mittels miteinander vertauscht. Wir haben also vor, statt der Anordnung



die Anordnung

zu betrachten. Statt der letzteren können wir auch als Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mittels 1 und als Dielektrizitätskonstante der Einsprengung $\frac{1}{v}$ verwenden und das so erhaltene Ergebnis nach dem Proportionalitätssatze dann noch mit v multiplizieren. Tut man dies, so erhält man

$$\vartheta = v \cdot \frac{-\frac{1}{2} + \frac{1+v}{1-v} - \frac{1-v}{1+v}k}{\frac{1}{2} - \frac{1+v}{1-v} + \frac{1-v}{1+v}k}.$$

Die Betrachtung der beiden Ausdrücke für ε und ϑ zeigt unmittelbar, daß

$$\varepsilon \cdot \vartheta = v$$

ist. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Beziehung nicht bloß mit der Annäherung, die sich durch Abbrechen der verwendeten Reihe nach dem zweiten Gliede derselben ergibt, gilt, sondern streng, da die Größe k die ganze Reihenentwicklung in sich eingeschlossen enthält.

Das oben festgestellte Ergebnis ist bemerkenswert. Es besagt, daß bei gegenseitiger Vertauschung des eingesprengten und des umgebenden Materials unter sonst gleichen Umständen sich für die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers zwei Werte ε und ϑ ergeben, deren geometrisches Mittel exakt gleich ist dem geometrischen Mittel $\sqrt{1 \cdot v}$ der Dielektrizitätskonstanten der beiden ursprünglichen Bestandteile. Dabei sind die beiden Größen ε und ϑ viel weniger — und darauf kommt es an — in der Größe voneinander unterschieden als die ursprünglichen Dielektrizitätskonstanten 1 und v der beiden Bestandteile, denn beide liegen durchaus im Innern des Intervalls zwischen 1 und v. So ergeben, um ein Zahlenbeispiel der nachfolgenden Tabelle V, S. 132, anzuführen, zwei

Bestandteile von den Dielektrizitätskonstanten 1 und 2, zu gleichen Raumteilen am Aggregat beteiligt, die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers auf Grund von Rayleighs Formel entweder

$$\varepsilon = 1{,}400$$

oder

$$\varepsilon = 1{,}428,$$

je nachdem der Körper mit größerer oder der mit kleinerer Dielektrizitätskonstante der eingesprengte ist. Die beiden Größen ε und ϑ in dem angezogenen Zahlenbeispiel sind so wenig voneinander unterschieden, daß praktisch das arithmetische Mittel aus ε und ϑ statt des geometrischen genommen werden kann; das ist aber 1,414, also tatsächlich auch das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten 1 und 2 der Bestandteile, nämlich $\sqrt{2}$.

Die beiden Rayleighschen Mischkörper zweiter Ordnung.
Raumverhältnis $\vartheta_1 : \vartheta_2 = \frac{1}{2}$.

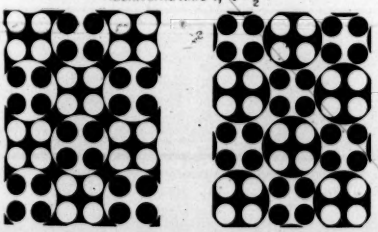


Fig. 5a. Fig. 5b.

Denken wir uns jetzt einen neuen, größeren Mischkörper aufgebaut aus den eben untersuchten, kleineren Aggregaten beider Art mit den Dielektrizitätskonstanten ε und ϑ, so erhalten wir zwei Mischkörper der zweiten Stufe mit den Dielektrizitätskonstanten ε' und ϑ', je nachdem welcher der beiden Mischkörper erster Stufe als der eingesprengte auftritt. Die Fig. 5a und 5b zeigen Rayleighsche Mischkörper zweiter Stufe von beiderlei Art, für das Raumverhältnis $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$. Die elementaren Bausteine sind in dem gezeichneten Aggregat isotrop angeordnete Kreisscheiben (Zylinder); die Bausteine höherer Stufe bilden wieder ein isotropes Kreisscheibenaggregat, dessen Gittergeraden jedoch gegen die Gittergeraden der elementaren Bausteine um 45^0 gedreht sind. Die beiden so erhaltenen Dielektrizitätskonstanten ε' und ϑ' liegen wieder beide innerhalb des bereits weitgehend verengten Intervalls ε und ϑ. Sie werden sich daher nur mehr außerordentlich wenig dem Wert nach voneinander unterscheiden. Erhalten bleibt aber die Beziehung, daß ihr Produkt

$$\varepsilon' \cdot \vartheta' = \varepsilon \cdot \vartheta = 1 \cdot v$$

ist. Nichts hindert uns, das Verfahren dieses Aufbaues nochmals und noch weitere Male zu wiederholen und so zu Mischkörpern dritter und höherer Stufe fortzuschreiten. Die Dielektrizitätskonstanten der beiden Mischkörper $n$ter Stufe $\varepsilon^{(n)}$ und $\vartheta^{(n)}$ fallen mit jedem gewünschten Grade der Annäherung zusammen, wenn n entsprechend gewählt wird. Für die Dielektrizitätskonstante eines derart vollständig durchmischten Aggregates, in dem also beide Bestandteile schon vollkommen gleichberechtigt auftreten, erhält man somit auch nach Rayleighs Formel als Grenzwert exakt

$$\lim_{n=\infty} \varepsilon^{(n)} = \vartheta^{(n)} = \sqrt{1 \cdot v},$$

d. h. das geometrische Mittel der Dielektrizitätskonstante der elementaren Bausteine.

Die Methode der Schrankenwerte.

Wie nochmals erwähnt sei, ist das ganze Rechnungsverfahren Rayleighs, wie schon Wiener hervorgehoben hat, auf den besonderen Eigenschaften der kreis- bzw. kugelförmigen Form der elementaren Einschlüsse aufgebaut. Dagegen ist das Verfahren, den möglichen Wert der Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers in ein Grenzwertquadrupel einzuschließen, indem man eine infinitesimale Zerteilung des Aggregates einmal in der Richtung des elektrischen Feldes, einmal senkrecht dazu vornimmt, nicht auf eine besondere Annahme über die Gestalt der Einschlußpartikel zugeschnitten, sondern für beliebige einfache Figuren und Körper (Quadrate, Rauten, Ellipsen, Würfel, Ellipsoide) anwendbar (59). Darin liegt der allgemeine Wert dieses Schrankenwert-Verfahrens gegenüber der auf einen einzigen Spezialfall zugeschnittenen und nur auf diesen anwendbaren Formel von Rayleigh. Das Mittel der vier Schrankenwerte für die Dielektrizitätskonstante liefert aber gleichfalls mit praktisch vollkommener Übereinstimmung das geometrische Mittel aus den Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile.

Die nachstehende Tabelle V, die die Werte nach Rayleigh mit den nach der allgemein anwendbaren Schrankenmethode gewonnenen zusammenstellt, läßt dies unmittelbar erkennen. Die Schrankenwerte sind daher unverändert den Tabellen S. 200 und 201 der Physikalischen Zeitschrift 1924 entnommen, die Werte nach Rayleigh sind zum Vergleich neu berechnet und hinzugefügt.

Tabelle V.

Dielektrizitätskonstante der Bestandteile		Bestandteil mit kleinerer / größerer Dielektrizitätskonstante ist eingesprengt						Dielektrizitätskonstante des Aggregats bei gleichberechtigter Mischung		
		oberer Schrankenwert	unterer Schrankenwert	Rayleighs Wert	oberer Schrankenwert	unterer Schrankenwert	Rayleighs Wert	Arithmet. Mittel der vier Schrankenwerte	Mittel der zwei Rayleighschen Werte	
ε_1	ε_2									$\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$
1	2	1,447	1,399	1,428	1,429	1,382	1,400	1,414	1,414	$\sqrt{2}$
1	3	1,850	1,704	1,797	1,760	1,622	1,668	1,734	1,733	$\sqrt{3}$
1	4	2,236	1,972	2,144	2,029	1,789	1,866	2,006 [1]	2,005 [1]	$\sqrt{4}$

1) Hier macht sich schon die Abweichung wahrnehmbar, die durch Bildung des arithmetischen statt des geometrischen Mittels entsteht; das geometrische Mittel selbst ist genau gleich 2.

Die theoretischen Grundlagen der logarithmischen Mischungsregel.

1. Aus der Rayleighschen Formel folgt, wie oben gezeigt wurde, bei konsequenter Anwendung auf gleichberechtigte Aggregate mit Strenge genau das gleiche Ergebnis, wie aus der logarithmischen Mischungregel, die der Verf. für regellose, oder für regelmäßige, aber beiden Bestandteilen gegenüber gleichberechtigte Mischkörper bereits auf vier anderen Wegen gewonnen hat, so daß für diese Formel nunmehr im ganzen fünf, untereinander vollkommen unabhängige Herleitungen existieren.

2. Das älteste dieser Verfahren bezieht sich — ebenso wie das auf der Rayleighschen Rechnung fußende — auf eine bestimmte Aggregatstruktur, also auch auf einen speziellen Fall. Es beruht auf der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und des Leitungswiderstandes einer Schachbrettanordnung. Berücksichtigt man das Übergreifen der Stromlinien und der Äquipotentiallinien über die Materialgrenzen der Bestandteile, aus denen das schachbrettförmige Aggregat sich aufbaut, und eliminiert man die Größe h, die die Tiefe dieses Übergreifens kennzeichnet, aus den beiden Gleichungen, die sich ergeben, wenn man den Wert des Gesamtwiderstandes einmal nach Stromlinien, ein zweitesmal nach Äquipotentialflächen zerlegt berechnet, so folgt für den Gesamtwiderstand, bzw. für die Gesamtleitfähigkeit des Mischkörpers ein Wert, der, wie C. Benedicks bemerkt hat, für das zweidimensionale Problem gerade auf das geometrische Mittel aus den Werten der beiden Bestandteile führt (17).

3. Die allgemeinste Erwägung, die nicht bloß den Sonderfall gleicher Raumanteile beider Bestandteile ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{1}{2}$), sondern gleich das ganze Mischungsgesetz für regellose Anordnungen zu erfassen gestattet, beruht im wesentlichen darauf, daß wenn die geschilderten Voraussetzungen zutreffen, das Mischungsgesetz für den Widerstand und das Mischungsgesetz für die Leitfähigkeit, sein Reciprokum, nach dem Satze vom zureichenden Grunde die gleiche Form annehmen wird; dies führt aber gerade auf den Ansatz

$$w = w_1^{\vartheta_1} w_2^{\vartheta_2},$$

weil aus

$$w = \frac{1}{\lambda}$$

sofort auch

$$\lambda = \lambda_1^{\vartheta_1} \lambda_2^{\vartheta_2}$$

folgt. (Vgl. S. 123!)

Die Überlegung ist auch unabhängig von besonderen Annahmen über die Gestalt oder die Anordnung der Bausteine außer der, daß dieselben keinen der beiden Bestandteile und keine bestimmten Richtungen hervorzubringen, falls die Anordnung nicht an sich isotrop und gleichberechtigt ist (59).

4. Ein vierter Weg, der zu dem Ergebnis der logarithmischen Mischungsregel führt und im Druck bisher nicht veröffentlicht ist, hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den aus den Rayleighschen Formeln gezogenen Schlüssen, jedoch ohne die Einschränkung auf eine bestimmte Gestalt oder Anordnung der Partikel, die für die Anwendbarkeit der Rayleighschen Gleichungen wesentlich ist. Es sei gestattet, der Vollständigkeit halber auch diese Betrachtung hier kurz anzuführen, weil es wohl der Wichtigkeit des Mischungsgesetzes gerade für regellose, bzw. gleichberechtigte Anordnungen entspricht, wenn möglichst viele, voneinander unabhängige Wege zu ihrer Begründung vorliegen.

Wir gehen aus von den elementaren — gegebenenfalls molekularen — Bausteinen, aus denen sich das Aggregat aufbaut und fassen zunächst je zwei derselben ins Auge. Im Falle einer zweidimensionalen Anordnung ist dann die Möglichkeit, daß ein paar willkürlich herausgegriffene Elemente eine Hintereinander-

schaltung der Stromrichtung gegenüber darstellen, genau so groß wie die Möglichkeit, daß sie eine Parallelschaltung bilden. Heißen die beiden spezifischen Widerstände der Bestandteile wieder w_1 und w_2, so kann man die von uns ins Auge gefaßten Elementenpaare von beiderlei Art ersetzt denken durch Bausteine, bestehend aus zwei neuen Materialien, mit den spezifischen Widerständen:

$$w_1' = \frac{w_1 + w_2}{2}, \quad \text{und} \quad w_2' = \frac{2 w_1 w_2}{w_1 + w_2}.$$

Tut man dies und setzt man die Zusammenfassung zu Paaren zweiter Ordnung in gleicher Weise fort, so erhält man für letztere als spezifische Leitwiderstände:

$$w_1'' = \frac{w_1' + w_2'}{2}, \quad w_2'' = \frac{2 w_1' w_2'}{w_1' + w_2'}$$

und so fort. Nach einem bekannten elementarmathematischen Lehrsatz konvergiert die Reihe der so definierten Wertepaare gerade gegen:

$$w = \sqrt{w_1 w_2},$$

also gegen das geometrische Mittel aus den spezifischen Widerständen der beiden ursprünglichen Komponenten. Die Überlegungen, die hier der historischen Entwicklung folgend, in den letzten Absätzen an den Leitwiderständen angestellt sind, können sinngemäß auf Leitfähigkeit und auf die Dielektrizitätskonstante ohne weiteres erstreckt werden.

Von den vier bisher zusammengestellten Wegen zur logarithmischen Mischungsregel sind somit zwei auf spezielle Aggregatanordnungen — Schachbrett und Zylinderaggregat — beschränkt, die anderen beiden machen von Überlegungen Gebrauch, die, wenn man jede für sich betrachtet, vielleicht allzu allgemein erscheinen könnten.

5. Jedem möglichen Einwand entrückt ist jedoch die bereits erwähnte Methode der Einschließung des Aggregatwertes innerhalb eines Schrankenquadrupels durch infinitesimale Anwendung des Rayleighschen Satzes über die obere und untere Grenze der Aggregatwerte. Auch diese fünfte Methode führt — und zwar für den ganzen Verlauf der Mischreihe von 0 bis 100 Proz. Teilverhältnis — zum logarithmischen Mischungsgesetz. Die Genauigkeit, mit der dieser letzte Weg das logarithmische Mischungsgesetz als richtig erweist, ist der Natur dieser Abteilung nach stets eine begrenzte; sie ist aber außerordentlich groß, wenn der Wert des Quotienten $\frac{w_1}{w_2}$ (beziehungsweise $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$) nicht stark von der Einheit abweicht (59).

In Zusammenhang mit dem Vorausgegangenen muß das logarithmische Mischungsgesetz für regellose und regulär-gleichberechtigte zweidimensionale Aggregate — abgesehen von seiner experimentellen Verifizierung auch theoretisch als gesichert gelten.

III.

Das optische Brechungsverhältnis von Mischkörpern.

Die gleiche Unsicherheit, wie bei der Bestimmung von Widerstand, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante für Mischkörper, herrschte in der Literatur auch für die Berechnung des optischen Brechungsverhältnisses von Mischkörpern. Für den Brechungsexponenten trat jedoch diese Unsicherheit verhältnismäßig viel stärker zutage, da die Genauigkeit, mit der Brechungsverhältnisse chemisch definierter Körper experimentell gemessen werden können, eine sehr viel größere ist als die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen bei den vorgenannten anderen Mischkörperkonstanten.

In der Optik war das Bestreben im allgemeinen darauf gerichtet, eine Funktion des Brechungsverhältnisses zu finden, die die Eigenschaft besäße, bei Änderungen von Druck und Temperatur des Körpers konstant zu bleiben. Eine solche Funktion des Brechungsexponenten wird bekanntlich „spezifische Brechung" genannt und sei mit $\mathfrak{R}$ bezeichnet.

Gelang es, eine Funktion $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}(n)$ anzugeben, die der oben ausgesprochenen Forderung innerhalb der Meßgenauigkeit entspricht, so war damit zweierlei gewonnen. Einmal war man dann imstande, zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern gefundene Werte auf gleichen Druck und gleiche Temperatur umzurechnen und so aneinander anzuschließen; ferner aber durfte man erwarten, daß eine solche Funktion, wenn sie erst gefunden war, ihren Wert für die einzelnen Körper auch dann nicht ändern werde, wenn zwei oder mehrere derselben zu einem Mischkörper vereinigt werden.

Diesen Weg ist die Optik des Mischungskörpers tatsächlich gegangen. Die als mehr oder weniger brauchbar — d. h. als gegenüber Druck und Temperatur konstant — erkannten Funktionen wurden für die einzelnen Bestandteile der Mischung berechnet: $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_3 \ldots$ und daraus mit Hilfe der bekannten primitiven Mischungsregel, die auf Newton zurückgeht, die gleiche Funktion $\mathfrak{R}$, also die spezifische Brechung für den Mischkörper, berechnet. Die so sich ergebende rein hypothetisch angesetzte Beziehung

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \cdots)\,\mathfrak{R} = \\ = p_1 \mathfrak{R}_1 + p_2 \mathfrak{R}_2 + p_3 \mathfrak{R}_3 + \cdots,$$

wobei $p_1, p_2, p_3 \cdots$ die Gewichtsmengen der Bestandteile bezeichnen, wird als die Wüllnersche Regel bezeichnet und ist vielfach auf ihre Brauchbarkeit als empirische Näherungsformel hin erprobt worden.

Die älteste der im Vorausgegangenen gekennzeichneten Funktionen $\mathfrak{N}$ für die spezifische Brechung stammt gleichfalls von Newton und lautet

$$\mathfrak{N}' = \frac{n^2 - 1}{\varrho}.$$

Wiewohl dieser Ausdruck aus dem Gedankenkreis der Emissionstheorie des Lichtes stammt, nimmt er eine besonders einfache Bedeutung an für die Dielektrizitätskonstante, wenn $\varepsilon = n^2$ gesetzt wird. Er sagt dann aus, daß der Überschuß der Dielektrizitätskonstanten eines Körpers über die Dielektrizitätskonstante des Leerraumes, multipliziert mit dem spezifischen Volumen dieses Körpers eine Konstante ist. Man hat übrigens auch versucht, die Formel $\frac{n^2 - 1}{\varrho} = \text{const}$ vom Standpunkte der Wellentheorie des Lichtes zu stützen und sie in Beziehung zur Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel gesetzt (54, 55, 93).

Einen zweiten Ausdruck

$$\mathfrak{N}'' = \frac{n - 1}{\varrho},$$

der für den Brechungsexponenten noch einfacher ist als der erste, vom Standpunkt der Dielektrizitätskonstante dagegen etwas komplizierter, verdankt man Beer (16).

Nachdem Beer gezeigt hatte, daß sein Ausdruck für die Brechungsverhältnisse von Gasen mit ebensoviel Berechtigung als konstant angesehen werden konnte, wie der von Newton, haben ihn dann vor allem Dale und Gladstone (23) auf eine Reihe von Flüssigkeiten angewendet, wo er sich zum Teil erheblich besser bewährte, als der Ausdruck für die spezifische Brechung von Newton. (Es wird bald noch darauf zurückzukommen sein, daß diese bessere Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Formel nach Beer gegenüber der nach Newton durchaus mit dem übereinstimmt, was von dem heutigen Standpunkte aus erwartet werden muß.) Wiewohl der Beersche Ausdruck eine theoretische Begründung nicht gefunden hat, wird er auch heute noch fast ausschließlich zur Reduktion der gemessenen Werte des Brechungsexponenten von Gasen auf normalen Druck und normale Temperatur angewendet.

Die dritte Funktion, $\mathfrak{N}'''$, die bisher wohl die größte Bedeutung für sich in Anspruch nehmen konnte, ist der bekannte Ausdruck

$$\mathfrak{N}''' = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Diese Beziehung, die von L. Lorenz (68) und H. A. Lorentz (66) hergeleitet worden ist, stimmt grundlegend überein mit der sogenannten Clausius-Mosottischen Regel, wonach $\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1}$ nur von der Raumerfüllung der als leitend gedachten, in einem nichtleitenden Mittel eingebetteten Partikel abhängt. Von den drei Formeln für die spezifische Brechung $\mathfrak{N}$ kann ohne Zweifel die von Lorenz-Lorentz den Anspruch auf ausführlichste Begründung machen; da aber auch die auf ihr beruhende Mischungsformel dem fundamentalen Wienerschen Proportionalitätspostulat nicht genügt, kann auch dieser dritte Ausdruck $\mathfrak{N}'''$ keine Lösung des Problems der spezifischen Brechung für Mischkörper bedeuten.

Von einer solchen wird man vielmehr verlangen müssen, daß sie einerseits innerhalb des praktisch in Betracht kommenden Wertegebietes $1 < n < 3$ mit der Funktion nach Lorenz-Lorentz, die vielfach mit sehr gutem Erfolge bewährt ist, sehr nahe übereinstimmt, andererseits aber dem Proportionalitätspostulat streng genügt.

Eine Funktion, die diesen beiden Forderungen entspricht, ist

$$\mathfrak{N}^{IV} = \frac{1}{\varrho} \cdot \log n.$$

Die Wüllnersche Gleichung

$$(p_1 + p_2)\,\mathfrak{N} = p_1 \mathfrak{N}_1 + p_2 \mathfrak{N}_2$$

lautet dann:

$$\frac{p_1 + p_2}{\varrho} \cdot \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log n_2,$$

wobei p_1 und p_2 wieder die Gewichtsanteile, somit $\frac{p_1}{\varrho_1}$ und $\frac{p_2}{\varrho_2}$ die Raumanteile der Bestandteile bezeichnen.

In dem besonderen Falle schließlich, wenn bei der Mischung eine Volumänderung nicht eintritt, wird

$$\frac{p_1}{\varrho_1} + \frac{p_2}{\varrho_2} = \frac{p_1 + p_2}{\varrho},$$

oder, auf die Volumeinheit des Mischkörpers bezogen:

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1,$$

so daß man in diesem Falle schreiben kann

$$\log n = \vartheta_1 \log n_1 + \vartheta_2 \log n_2.$$

Die beigegebene Fig. 6 stellt den Verlauf der vier angeführten Funktionen für die spezifische Berechnung $\mathfrak{N}$ bei Änderung der Dichte dar.

Die Anwendbarkeit dieser Formel ist jüngst für die Mischreihen: Schwefelkohlenstoff—Methylal und Wasser—Pyridin gezeigt worden (58).

Tabelle VI.

Brechungsverhältnisse einer Mischreihe von Äthylenbromid und Propylalkohol, gemessen von Schütt bei Natriumlicht.

Prozentgehalt p_1 an Äthylenbromid	Dichte ϱ	Brechungsexponent gemessen	Brechungsexponent berechnet nach Lichtenecker	$n_{ber.}-n_{gem.}$ in Einh. der 5. Dez. nach $\mathfrak{N}'$	nach $\mathfrak{N}''$	nach $\mathfrak{N}'''$	nach Pulfrich	nach $\mathfrak{N}^{IV}$
0	0,80559	1,38616						
20,9516	0,92908	1,39914	1,39913	+ 136	+ 66	− 3	+ 31	− 1
40,7320	1,08453	1,41582	1,41574	+ 267	+ 128	− 12	+ 42	− 8
60,0940	1,29695	1,43901	1,43876	+ 371	+ 171	− 34	+ 9	− 25
80,0893	1,62640	1,47580	1,47536	+ 376	+ 169	− 57	− 77	− 44
100	2,18300	1,54040						
Summe der Abweichungen in Einheiten der 5. Dezimale				1150	534	106	159	78

Bei letzterer Mischreihe, bei der eine bedeutende und bekannte Volumkontraktion auftritt, zeigte sich die logarithmische Mischungsregel bei Berücksichtigung dieser Volumkontraktion bis auf etwa ein Hundertstel Prozent erfüllt. Da dabei jedoch die zum Vergleich verwendeten Messungen des Brechungsverhältnisses und der Dichte (Volumkontraktion) von zwei verschiedenen Forschern herrühren und Übereinstimmung der Dichten der Ausgangsmaterialien nicht vollkommen sicher steht, sei in der vorstehenden Tabelle VI die Mischreihe Äthylenbromid – Propylalkohol nach Messungen von Schütt (94) mitgeteilt, wo sämtliche Messungen von einem und demselben Autor herrühren. Die erste Spalte gibt die Gewichtsanteile p_1 für Äthylenbromid, die zweite die Dichte ϱ der einzelnen Mischkörper der untersuchten Reihe, die dritte die gemessenen Werte des Brechungsverhältnisses n_{gem} für Natriumlicht, die vierte Spalte schließlich die nach der Formel

$$\frac{p_1+p_2}{\varrho}\cdot\log n=\frac{p_1}{\varrho_1}\log n_1+\frac{p_2}{\varrho_2}\log n_2$$

berechneten Werte n_{ber} des Brechungsverhältnisses der Mischungsreihe.

Die folgenden fünf Spalten vergleichen die Ergebnisse, die man erhält, wenn man einen der vier Ausdrücke $\mathfrak{N}'$, $\mathfrak{N}''$, $\mathfrak{N}'''$, $\mathfrak{N}^{IV}$ für die spezifische Brechung als konstant annimmt. Auch die Ergebnisse, die die Pulfrichsche Formel (79):

$$\frac{n-1}{\varrho}\cdot\frac{1-a\cdot c}{1-c}=\frac{(n_1-1)\cdot p_1}{\varrho_1\cdot 100}+\frac{(n_2-1)(100-p_1)}{\varrho_2\cdot 100}$$

liefert, in der nicht nur die Volumkontraktion c, sondern noch eine weitere willkürliche Konstante a zur Erzielung numerischer Übereinstimmung mit den empirischen Werten herangezogen ist, erscheinen zum Vergleich angeführt.

Wie man sieht, liefert die logarithmische Funktion als spezifische Brechung verwendet, die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Summe der Abweichungen ist für $\mathfrak{N}'=\frac{n^2-1}{\varrho}$ vierzehnmal größer, für $\mathfrak{N}''=\frac{n-1}{\varrho}$ sechsmal, nach Pulfrich doppelt und für $\mathfrak{N}'''=\frac{1}{\varrho}\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}$ fast anderthalbmal so groß als für die nach der logarithmischen Mischungsregel berechneten Werte. Die Spalten 1 bis 3 und 5 bis 8 der Tabelle VI sind unverändert dem Aufsatze von F. F. Mertens über Brechungsindizes in Winkelmanns Handbuch, Optik, II. Aufl., S. 650 entnommen.

In letzter Zeit hat C. Dieterici (24) das Refraktionsvermögen von Mischungen untersucht. Benutzt wurden die Wagnerschen Tabellen; die Brechungsexponenten sind durch Multiplikation mit

$$n_{Luft}=1{,}000\,294$$

auf den Leerraum umgerechnet. Dieterici benutzt für die Mischung zweier Stoffe die Formeln:

(1) $$n-1=\alpha Z_1+\beta Z_2$$

(Beer-Dale-Gladstone)

und

(2) $$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\alpha Z_1+\beta Z_2$$

(Lorenz-Lorentz),

wobei α und β die Refraktionsvolumina der beiden Komponenten sind

$$\alpha=M\cdot\frac{n-1}{\varrho};\quad Z=\frac{\varrho}{M}$$

(M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte).

Dieterici kommt zu dem Schlusse, daß seine erste Gleichung (Beer) besser entspricht als die zweite (Lorenz-Lorentz). Eine Ver-

gleichung mit der logarithmischen Mischungsformel steht noch aus[1]).

Der Einfluß sekundärer Erscheinungen.

Das Verhalten der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses von Flüssigkeitsgemischen ist von einer sehr großen Anzahl von Forschern zum Gegenstande sorgfältiger Arbeiten gemacht worden, ohne daß die Untersuchung des Gebietes, sei es theoretisch, sei es experimentell, zu einem gewissen Abschluß gelangt wäre. Vor allem sind es die bei den Mischungen auftretenden sekundären Erscheinungen, außer der Volumkontraktion vor allem gegenseitige Bindung der beiden Bestandteile oder aber Assoziation eines der beiden Bestandteile oder beider, die das Gebiet außerordentlich verwickelt und unübersichtlich gemacht haben.

Cohen und Arons (21a) haben die Dielektrizitätskonstante der Gemische: Anilin und Benzol, Anilin und Xylol, Kanadabalsam und Benzol, Benzol und Äthylalkohol bestimmt. Bouty (18a) untersuchte Mischungen von Alkohol und Benzol; Thwing (104b) bestimmte die Dielektrizitätskonstanten einer Mischungsreihe der Alkohole mit Wasser. Er fand in den Kurven, die den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante mit dem Mischungsverhältnis der Bestandteile darstellen, „Knicke", die er der Bildung von Hydraten aus Wasser und der anderen Komponente zuschreibt. Linebarger (65a) untersuchte eine ganze Anzahl von Flüssigkeitsgemischen, z. B.: Benzol-Äthylacetat, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff-Chloroform. Auch der Genannte findet wesentliche Abweichungen der gemessenen Werte von den nach der Mischungsregel berechneten. J. C. Philip (76) untersuchte die Gemische: Benzol-Äthyläther, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Äther-Chloroform, Benzol-Äthylalkohol, Äthyläther-Äthylalkohol, Chloroform-Äthylalkohol. Philip hat seine Versuchsergebnisse mit den Werten in Vergleich gezogen, die sich ergeben, wenn man die Konstanz der spezifischen Refraktion der Bestandteile annimmt, sowohl gemäß der Formel nach Dale und Gladstone: $\frac{n-1}{\varrho}$ als auch nach der von Lorenz-Lorentz:

$$\frac{1}{\varrho}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

Fast alle von ihm untersuchten Gemische, besonders aber Äthyläther-Chloroform ergaben, daß von Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gar keine Rede sein konnte. Philip hat bereits in seiner Arbeit die Vermutung ausgesprochen, daß das abweichende Verhalten namentlich bei dem Äthyläther-Chloroform-Gemisch und bei den stark polymerisierten Alkoholen durch intramolekulare Reaktionen zu erklären sein dürfte.

Daß diese Vermutung tatsächlich richtig ist, hat in einer Reihe von Arbeiten später A. Schulze (95) gezeigt. Er war imstande, aus der Art der Kurven, die den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Mischungsverhältnis darstellen, die molekulare Konstitution des betreffenden Gemisches herauszulesen. Das Ergebnis, zu dem A. Schulze gelangt, ist das folgende: Gehen die Bestandteile eines Gemisches gegenseitige Bindung ein, so liegen die Molekularrefraktionen über der durch die Mischungsregel sich ergebenden Geraden. Gleiches findet statt, wenn Änderungen in der Kohlenstoffbindung auftreten. Finden dagegen Zusammenlagerungen der Moleküle eines der beiden Bestandteile statt, so liegt die Kurve unter der Geraden. Untersucht wurden von dem genannten Forscher die Gemische: Äthyläther-Chloroform, das Bindung eines Äthermolekels mit einem Chloroformmolekel anzeigte; ferner das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, bei dem umgekehrt Zusammenlagerung des Tetrachlorkohlenstoffs gefolgert werden konnte; das Gemisch Benzol-Chloroform weist auf eine geringe gegenseitige Bindung hin; ebenso das letzte der untersuchten vier Gemische: Benzol-Äthyläther.

Die Richtigkeit der Schlüsse, die man so aus den Abweichungen der Molekularrefraktion auf ganz bestimmte sekundäre Erscheinungen chemischer Natur ziehen kann, wird außerordentlich gestützt dadurch, daß man auf ganz anderen Wegen das Vorhandensein dieser sekundären Erscheinungen vollständig übereinstimmend nachzuweisen vermochte.

So hat insbesondere Dolezalek (27a) festgestellt, daß beim Vorhandensein der vorgenannten sekundären Erscheinung sich Abweichungen von dem von ihm aufgestellten Gesetz über die Dampfspannung binärer Flüssigkeitsgemische ergeben. Die von Dolezalek aus den Abweichungen der Dampfspannung der Gemische erschlossenen sekundären Erscheinungen stimmen in allen vier von A. Schulze untersuchten Gemischen qualitativ mit den Folgerungen überein, die sich aus den Abweichungen der Molekularrefraktion ergeben. Schließlich vermochte A. Schulze das Vorhandensein der vorgenannten sekundären Erscheinungen bei den einzelnen Gemischen auch aus dem Verhalten der spezifischen Wärme der Gemische wiederzuerkennen.

1) Nach brieflicher Mitteilung Prof. Weiderts hat eine im Sendlinger Glaswerk ausgeführte Doktorarbeit die logarithmische Mischungsregel auch bei Gläsern bestätigt.

Als Form der Funktion für die spezifische Refraktion benutzt A. Schulze hierbei den Ausdruck nach Clausius-Mosotti bzw. Lorenz-Lorentz. Da es bei seiner Untersuchung in erster Linie auf den qualitativen Gang der Abweichungen ankommt und da die Funktion nach Lorenz-Lorentz in dem Gebiet der praktisch vorkommenden Werte für die Dielektrizitätskonstante eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung mit den Werten liefert, die sich nach der logarithmischen Mischungsregel ergeben, so tritt durch die Einführung der logarithmischen Formel für die spezifische Refraktion keine grundsätzliche Änderung der von A. Schulze gewonnenen Ergebnisse über den qualitativen Einfluß sekundärer Erscheinungen auf das Brechungsverhältnis binärer Gemische ein.

Es sei schließlich folgendes hinzugefügt. Auch die Forderung, die sich nach dem Dampfdruckgesetz ergibt, wonach bei hinreichend hoher Temperatur alle Gemische ideal werden, d. h. daß dann sowohl gegenseitige Bindung als auch Zusammenlagerung (Assoziation) gleichartiger Moleküle verschwindet, zeigt sich ausnahmslos bestätigt. In allen von ihm untersuchten Fällen fand Schulze, daß mit steigender Temperatur das Refraktionsvermögen der Mischungen sich dem linearen Verlaufe schnell nähert.

Auf die Arbeiten von A. Heydweiller und seinen Schülern, soweit sie Molekularrefraktion betreffen, braucht an dieser Stelle nur hingewiesen zu werden, da hierüber erst kürzlich in dieser Zeitschrift ein zusammenfassender Bericht von A. Heydweiller selbst mit vollständigem Literaturnachweis erschienen ist (50).

IV.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte (Druck).

Ist der eine der beiden Bestandteile des binären Gemisches der Leerraum, so geht die Mischungsgleichung über in die Gleichung, die die Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses von der Dichte (bzw. vom Drucke) darstellt.

Auch auf diesem Gebiete hat bis jetzt die gleiche Unsicherheit geherrscht, wie auf dem des Mischkörpers, und eine Übereinstimmung darüber, ob eine der als spezifische Brechung bis dahin benutzten Funktionen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sei, und wenn ja, welche, wurde nicht erzielt. So hat Quincke in der im folgenden angeführten Arbeit „das Resultat gefunden, daß die spezifische Brechung $\frac{n-1}{\varrho}$ eine Konstante ist, wenn n den Brechungsexponenten und ϱ die Dichte der Flüssigkeit bezeichnen." Dagegen kommt bei den im wesentlichen nach gleichen Methoden angestellten Messungen Röntgen und Zehnder zu dem Ergebnis: „Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, daß weder die Beersche noch die Lorentzsche Formel die durch Druck erzeugte Änderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt."

Die im Vorausgegangenen für binäre Gemische erprobte Formel

$$\frac{p_1 + p_2}{\varrho} \cdot \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \cdot \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \cdot \log n_2$$

geht für

$$n_2 = 1; \; p_2 = 0$$

über in

$$\frac{\log n}{\varrho} = \frac{\log n_1}{\varrho_1}$$

oder $\mathfrak{R}^{IV} = \text{const.}$

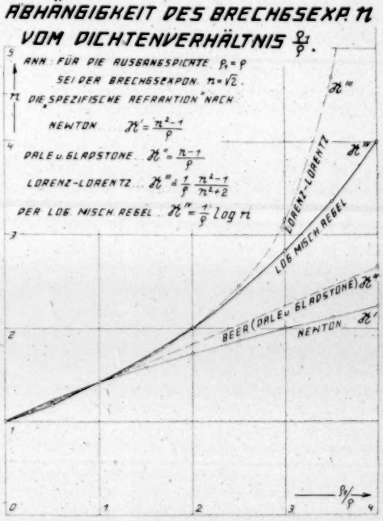


Fig. 6.

Um zunächst einen Überblick über die Werte zu gewinnen, die dieser Ansatz im Vergleich zu den drei anderen bisher benutzten Ansätzen $\mathfrak{R}' \mathfrak{R}'' \mathfrak{R}'''$ für die spezifische Brechung liefert, ist auf die beiden Diagramme Fig. 6 und Fig. 7 zu verweisen. Als Ordinate ist in ersterem der beiden Diagramme das Brechungsverhältnis n des betrachteten Körpers, im letzteren die Dielektrizitätskonstante ε seinem Dichteverhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho}$

als Abszisse zugeordnet. Als Wert für die Dielektrizitätskonstante des Körpers bei der Ausgangsdichte $\varrho = \varrho_1$ ist im Diagramm willkürlich

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = 2 \quad \text{bzw.} \quad n = n_1 = 1{,}414$$

gewählt.

Die beiden Diagramme zeigen die bereits im vorhergegangenen hervorgehobene Eigenschaft der logarithmischen Brechungsfunktion, sich gerade im Gebiete der praktisch in Betracht kommenden Werte $1 < n < 2$ besonders eng an die Kurve nach Lorenz-Lorentz anzuschließen. Beide Kurven haben nicht bloß bei den Werten $n = 1$ und bei $n = n_1$ Schnittpunkte, sondern noch einen dritten Schnittpunkt bei $n = 2$ und verlaufen in dem ganzen Intervall zwischen den drei Schnittpunkten nahezu zusammenfallend. Geht man jedoch auf die vorhandenen kleinen Unterschiede ein, und nimmt man an, daß die logarithmische Funktion die beste Darstellung der spezifischen Brechung ist,

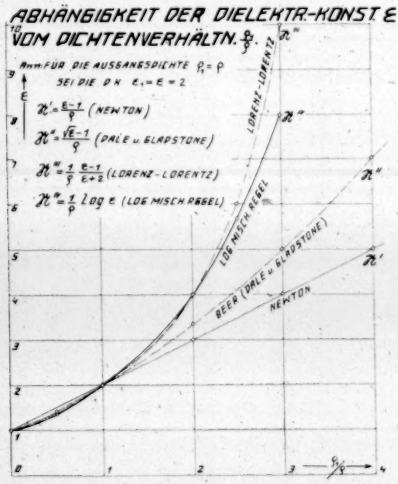


Fig. 7.

so muß in dem genannten Gebiete die Lorenz-Lorentzsche Formel $\mathfrak{N}'''$ sich den experimentellen Werten am nächstbesten anschließen, die Formel von Beer, $\mathfrak{N}''$ schon weniger vollkommen, die Formel von Newton dagegen am wenigsten gut.

Die im vorausgegangenen Abschnitt behandelte Mischreihe zeigt bezüglich der Reihenfolge in der Güte der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten genau das gleiche Verhalten.

Quincke (80), ferner Röntgen (84, 85) sowie Röntgen und Zehnder (86) haben für einige Körper sowohl das Brechungsverhältnis, als auch die Kompression als Funktion des Druckes untersucht. Bezeichnet μ die Kompression, bezogen auf eine Atmosphäre Druckunterschied, so ist

$$\mu = \frac{v - v_1}{v_1} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho}.$$

Dies in die Gleichung

$$\frac{\log n}{\varrho} = \frac{\log n_1}{\varrho_1}$$

eingesetzt, gibt

$$\frac{\log n_1 - \log n}{\log n} = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho} \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{\log n_1}{\log n} - 1.$$

Setzt man die von Röntgen und Zehnder gefundenen Werte für die Änderung $n_1 - n$ des Brechungsverhältnisses, bezogen auf eine Atmosphäre Druckunterschied, sowie die von denselben Autoren für die gleichen Körper bestimmten Werte n ein in diese Formel, so erhält man für sämtliche untersuchte Körper Zahlen für die Kompression, die nicht bloß der Größenordnung nach, sondern auch dem Werte nach vorzüglich mit den experimentell direkt gemessenen Werten der Kompression übereinstimmen. Die nachfolgende Tabelle VII stellt die Ergebnisse übersichtlich zusammen.

Tabelle VII.

Kompressibilität $\mu = \frac{\varrho_1 - \varrho}{\varrho}$ pro Atmosphäre Druckunterschied in Einheiten der 6ten Dezimale.

μ	Wasser	S_2C	Alkohol	Äther	Benzol
direkt gem. von Quincke	46,14	62,62	101,4	142,6	66,7
direkt gem. von Röntgen	46,2	89,5	111,4	163,8	91,7
Mittel beider Messgn.	46,17	76,1	106,0	153,2	79,2
berechnet nach der Formel: $\mu = \frac{\log n_1}{\log n} - 1$	**44,2**	**82,—**	**100,—**	**151,—**	**77,—**

Wie man aus der Tabelle ersieht, liegen die nach der logarithmischen Mischungsregel aus der Änderung des Brechungsexponenten berechneten Werte der Kompressibilität für alle untersuchten Körper zwischen den von Quincke und den von Röntgen und Zehnder unmittelbar gemessenen Werten der Kompressibilität. Ja, die so berechneten Werte fallen sogar ziemlich genau zusammen mit dem Mittel aus den direkten Meßergebnissen beider Forscher, mit alleiniger Ausnahme des Wassers, wo jedoch

auch nach dem Urteil der Genannten — noch irgendwelche sekundären Erscheinungen obwalten. Da auch die von den anderen Autoren direkt experimentell gefundenen Werte für die Kompressibilität in dem Intervalle zwischen den Werten von Quincke einerseits, von Röntgen und Zehnder anderseits liegen, wie in der letztangeführten Arbeit zusammengestellt erscheint, so kann man sagen, daß die logarithmische Formel für die spezifische Brechung gestattet, die Kompressibilität innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen restlos aus der Änderung des Brechungsexponenten mit dem Drucke zu berechnen.

V.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte (Druck).

Die Verwendung der Elektronenröhre als Schwinger ermöglichte in neuerer Zeit, bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und ihres Ganges mit dem Druck, beziehungsweise mit der Dichte des Körpers, eine Genauigkeit zu erreichen, die einigermaßen an die Genauigkeit der Messung des optischen Brechungsverhältnisses heranreicht. Nach mehr qualitativen Versuchen von Röntgen (84, 85) und Ratz (81) hatte Ortway (74) eine Reihe organischer Flüssigkeiten und Falckenberg (33) Wasser, Äthyl- und Methylalkohol sowie Aceton untersucht. In allerletzter Zeit hat F. Waibel (107) die Druckänderung der Dielektrizitätskonstante für Luft, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Hexan mit besonders weitgetriebener Genauigkeit gemessen, so daß die von den Genannten erhaltenen Werte herangezogen werden können, um die Übereinstimmung der einzelnen im Vorangegangenen angeführten Formeln mit der Erfahrung zu prüfen.

Waibel verwendet eine Resonanzmethode zur Feststellung der kleinen, durch den Druck hervorgerufenen Änderung der Dielektrizitätskonstante, die die Kapazität eines dreiplattigen Röhrenkondensators beeinflußt. Als resonanzprüfendes Instrument dient ihm ein Vibrationsgalvanometer. Die Schwingröhre wirkt je nach der Stellung, in die eine Wippe umgelegt wird, entweder auf einen konstanten „Normalkreis", oder auf einen veränderlichen „Meßkreis". Eingestellt wird stets auf gleiche Wirkung von Meßkreis und Normalkreis auf das Vibrationsgalvanometer. Der Meßkreis selbst enthält zwei Kapazitäten, den eigentlichen, in eine Druckbombe eingelassenen Experimentierkondensator und einen geeichten Drehkondensator. Die durch Druckänderung hervorgerufene Kapazitätsänderung des Experimentierkondensators wird durch eine meßbare Verstellung am Drehkondensator ausgeglichen.

Alle drei untersuchten Flüssigkeiten ergeben eine in erster Näherung lineare Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit dem Drucke. Die Abweichung von der Linearität war in allen Fällen von der Art, daß die Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit steigendem Drucke etwas geringer wurde. Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante ε mit dem Drucke p war somit in allen Fällen in zweiter Näherung darzustellen durch eine quadratische Funktion

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + ap - bp^2).$$

Die gefundenen numerischen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

	ε_0	a	b
Schwefelkohlenstoff	2.644	$7{,}47 \cdot 10_{,}^{-3}$	$3.64 \cdot 10_{,}^{-8}$
Hexan	1,883	$8{,}61 \cdot 10_{,}^{-5}$	$7{,}81 \cdot 10_{,}^{-8}$
Benzol	2,291	$6{,}24 \cdot 10_{,}^{-5}$	$4{,}68 \cdot 10_{,}^{-8}$

Eine Prüfung des Zusammenhanges mit der Dichte, insbesondere eine Prüfung der Clausius-Mosotti (Lorenz-Lorentz)schen Formel war bei allen drei untersuchten Flüssigkeiten unmöglich, da der Kompressibilitätskoeffizient für verschiedene Drucke nicht hinreichend genau bekannt ist.

Eine besondere Bedeutung in dieser Hinsicht besitzen dagegen die Messungen Waibels an Luft bei verschiedenen Drucken. Nachdem bereits Tangl (103) sowie Occhialni und Bodaren (73) die Druckänderung der Dielektrizitätskonstanten atmosphärischer Luft gemessen hatten, deren Versuchsergebnisse sich jedoch immerhin um 1,5 vom Hundert voneinander unterscheiden, unternahm es Waibel, die Versuche mit einer Genauigkeit zu wiederholen, die der bei den untersuchten Flüssigkeiten genau entsprach (107).

Hier war es nun möglich, da die den einzelnen gemessenen Drucken und Temperaturen entsprechenden Dichtenwerte der Luft bekannt sind, die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Dichte zu untersuchen und die theoretischen Formeln auf ihre Übereinstimmung mit dem Experiment zu prüfen.

In der nachfolgenden Tabelle IX sind die Werte der Dichte der Luft bei den einzelnen Versuchen neben die experimentell gefundenen Werte ε der Dielektrizitätskonstanten bei diesen Dichten gestellt. Die nachfolgenden drei Spalten enthalten die Werte für die Funktionen $\mathfrak{N}'$ nach Newton, $\mathfrak{N}'''$ nach Clausius-Mosotti

Tabelle IX.

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Luft von der Dichte.

Dichte ϱ bezogen auf Luft von 0° u. 760 mm als Einh.	ε gemessen	Gewicht der Messung	Newtons Funktion $\frac{\varepsilon-1}{\varrho}\cdot 10^6$	Clausius-Mosottis Funktion $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\varrho}\cdot 10^7$	logar. Mischgs.-Funkt. $\frac{\log\varepsilon}{\varrho}\cdot 10^7$	ε_0 bei 0° C u. 760 mm Druck berechnet nach Newton	Clausius-Mosotti	logarith. Mischungs-Funktion
10,17	1,00594	1	584	1943	2529	1,000584	1,000583	$1{,}000582_3$
19,48	1,01138	2	584	1940	2523	1,000584	1,000582	$1{,}000581_1$
28,85	1,01696	3	589	1952	2531	1,000589	1,000586	$1{,}000583_1$
38,25	1,02249	4	588	1945	2525	1,000588	1,000584	$1{,}000581_7$
Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Messungen						1,000587	1,000584	$1{,}000582_1$
Summe der Abweichungen vom Mittel mal 10^6						9	5	2_8

(Lorenz-Lorentz), und $\mathfrak{R}^{IV}$ nach der logarithmischen Mischungsregel. Wie man sieht, wächst von den drei betrachteten Funktionen die Newtonsche Funktion mit wachsender Dichte, zeigt also jedenfalls nicht die zu erwartende Konstanz. Dagegen weist der Ausdruck $\mathfrak{R}'''$ nach Clausius-Mosotti (Lorenz-Lorentz) schon eine erhebliche Konstanz auf; immerhin sind auch hier die beiden Werte bei den höheren Druckdifferenzen merklich größer als die beiden Werte bei den geringeren Druckunterschieden. Bei der Funktion $\mathfrak{R}^{IV} = \frac{1}{\varrho}\log\varepsilon$ ist ein Gang des Wertes mit wachsendem Drucke überhaupt nicht mehr feststellbar.

In den drei letzten Spalten der Tabelle IX sind schließlich die Funktionen $\mathfrak{R}'$, $\mathfrak{R}''$, $\mathfrak{R}'''$, $\mathfrak{R}^{IV}$ der Reihe nach benützt, um den Wert der Dielektrizitätskonstante für 760 mm Druck und 0° Celsius aus jedem einzelnen Experimentalwert zu berechnen. Den erperimentell gemessenen Werten von ε sind noch nach Waibel die den einzelnen Werten zukommenden Gewichte beigefügt, mit denen sie in die Mittelwerte eingehen.

Geht man von einem Wert ε als Ausgangsdichte aus und berechnet daraus die nach den verschiedenen Formeln sich ergebenden Werte für eine geringere Dichte, so führt, wie das Diagramm (Fig. 7) anschaulich macht, die lineare Kurve (entsprechend der Newtonschen Funktion) auf den höchsten; die logarithmische Kurve auf den niedersten Wert für ε_0; die Clausius-Mosottische Funktion (Lorenz-Lorentz) führt auf einen zwischen beiden liegenden Wert. Genau dieses zeigt die vorletzte Zeile der Tabelle. Es ergibt sich aus den Messungen von Waibel für Luft von 0° C und 760 mm *Hg*-Druck:

nach Newtons Funktion . . 1,000587
nach Clausius-Mosotti . . 1,000584
nach der logarithmischen Funktion $1{,}000582_1$

Den tatsächlichen Verhältnissen kommt jene dieser drei Funktionen am nächsten, deren Anwendung zur Berechnung von ε_0 die untereinander am besten übereinstimmenden Werte liefert; diese Übereinstimmung ist am geringsten, wie von Waibel hervorgehoben, für die Newtonsche Funktion $\frac{\varepsilon-1}{\varrho}$, sie ist wesentlich besser für die Funktion nach Clausius und Mosotti $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\varrho}$; sie ist aber zweifellos am besten für die logarithmische Funktion $\frac{\log\varepsilon}{\varrho}$.

Als derzeitig wahrscheinlichster Wert für die Dielektrizitätskonstante der Luft bei 0° C und 760 mm Druck hat daher

$$\varepsilon_0 = 1{,}000582$$

zu gelten.

VI.

Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten unter hohem Druck.

Was die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten flüssiger Dielektrika anlangt, so ermöglichen die hohen Werte derselben bei Wasser und Alkohol einen interessanten Vergleich zwischen der Funktion $\mathfrak{R}'''$ nach Clausius-Mosotti und zwischen der logarithmischen Funktion $\mathfrak{R}^{IV}$, weil für diese beiden Flüssigkeiten die Konstantsetzung beider Funktionen total verschiedene Werte liefert.

Rudorf (87) berechnet, daß nach der Formel $\mathfrak{R}''' = \text{const}$ die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 500 Atmosphären Druck

$$\varepsilon = 198$$

betragen müßte, wenn man $\varepsilon_0 = 80$ und den Amagatschen Wert $\beta = 0{,}0000439$ für den Kompressionskoeffizienten in diesem Bereich zugrundelegt. Tatsächlich wächst nach Röntgen (84) die Dielektrizitätskonstante des Wassers

bei Steigerung des Druckes auf 500 Atmosphären noch nicht um 1 Proz.

Demgegenüber liefert $\mathfrak{N}^{IV} = \frac{\log \varepsilon}{\varrho} = \text{const}$ unter den gleichen zahlenmäßigen Annahmen

$$\varepsilon = 88.$$

Das ist zwar auch ein zu hoher Wert, aber jedenfalls kein so aus der Größenordnung herausfallender Wert, wie der nach der Clausius-Mosottischen Formel sich ergebende $\varepsilon = 198$[1]).

Berechnet man umgekehrt nach der logarithmischen Formel aus der Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Druck (Dichte) den Kompressionskoeffizienten, so erhält man etwa $\beta = 0{,}00001$. Dies ist gerade der nach Amagat für die allerhöchsten Drucke (bei 10000 Atmosphären), bei denen der Kompressionskoeffizient nur wenig mehr sich ändert, festgestellte Wert dieses Koeffizienten.

Ähnlich ist das Ergebnis der Rechnung bei Alkohol. Die Clausius-Mosottische Formel liefert, wenn die Dielektrizitätskonstante bei normalem Druck mit $\varepsilon_0 = 25$ angesetzt wird und als Kompressionskoeffizienten nach Amagat $\beta = 0{,}00008$ verwendet wird, für einen Druck von 500 Atmosphären den unmöglichen Wert $\varepsilon = 38{,}4$. Die logarithmische Funktion dagegen liefert $\varepsilon = 28{,}5$; zwar auch zu hoch, doch ist die große Unsicherheit wegen der nicht genauen Kenntnis der wahren Kompressibilität des von Röntgen verwendeten Alkohols zu berücksichtigen.

Für Flüssigkeiten mit kleinen Werten der Dielektrizitätskonstanten stimmen die Clausius-Mosottische und die logarithmische Funktion etwa gleich gut mit den Versuchsergebnissen; eine schärfere Prüfung und Entscheidung läßt sich, wie schon erwähnt, in diesen Fällen nicht durchführen, weil der Gang der Kompressibilität mit dem Drucke hierfür nicht genügend genau bekannt ist.

Jüngst hat M. Grützmacher (45) eine Reihe von Dielektrizitätskonstanten von Mischungen bei verschiedener Temperatur gemessen. Nach seiner Angabe werden die Versuche durch keine der damals bekannten Formeln wiedergegeben. Aber auch die Silbersteinsche Formel

$$\varepsilon = \frac{V_1\varepsilon_1 + V_2\varepsilon_2}{V_1 + V_2} \qquad (96)$$

unter Berücksichtigung des Pulfrichschen Kontraktionskoeffizienten

$$c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2}$$

gibt ebensowenig die Ergebnisse der Versuche hinreichend vollkommen wieder. Die Überprüfung der Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse Grützmachers mit den Werten, die nach der logarithmischen Mischungsregel folgen, steht noch aus.

VII.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur.

Insofern als jede Temperaturänderung mit einer Dichtenänderung einhergeht, hat man auch die Konstanz der Formeln für die spezifische Dielektrizitätskonstante, bzw. für die spezifische Refraktion bezüglich der durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Dichteunterschiede geprüft. In seinem zusammenfassenden Berichte kam Rudorf (87), insbesondere auf Grund der Arbeiten von Eversheim, Tangl u. a., zu dem Schlusse, daß $\mathfrak{N}''' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$ Temperaturänderungen gegenüber keine Konstante, „sondern eine ausgesprochene Funktion der Temperatur ist, und zwar muß diese Funktion eine ziemlich komplizierte sein, da der Gang der $\mathfrak{N}'''$-Werte nicht immer derselbe ist".

Ist eine Funktion $\mathfrak{N}$ als spezifische Dielektrizitätskonstante (oder spezifische Brechbarkeit) gegenüber Änderungen des Druckes sowie auch insbesondere gegenüber Änderungen der Konzentration in Gemischen, als konstant erkannt, und beruht diese Konstanz auf dem vom betrachteten Körper im Verhältnis zum Gesamtvolum wirklich eingenommenen Raum, wobei die übrigen Eigenschaften der konstituierenden materiellen Teilchen ungeändert bleiben, so kann man eine gleiche Konstanz einer solchen Funktion N gegenüber Dichteänderungen, die durch Temperaturunterschiede verursacht sind, wobei also wesentliche Änderungen des Energieinhaltes der einzelnen Teilchen eintreten, von vornherein gar nicht erwarten.

Tatsächlich ist die Funktion nach Clausius-Mosotti, aber auch die logarithmische Funktion, die reinen Dichteänderungen gegenüber, wie hier gezeigt ist, sich so gut bewährt, Temperaturänderungen gegenüber nicht konstant, ja die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten des Brechungsverhältnisses sind hier im allgemeinen größer als bei Konstantsetzung des Clausius-Mosottischen Ausdruckes.

Dieses Verhalten sei beispielsweise an den

[1]) Es muß bemerkt werden, daß die Newtonsche und die Beer (Dale-Gladstone)sche Formel unter sonst gleichen Annahmen zu den Werten 81,6 bzw. 82,9 führen, die der Röntgenschen Messung nach zwar auch zu groß sind, aber immerhin kleiner als der vorgenannte Wert.

Tabelle X (z. T. nach Tangl).

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten.

Untersuchte Flüssigkeit	Temperatur	Dichte oder spezifisches Volum	ε Dielektrizitätskonstante berechnet nach		
			beobachtet	$\mathfrak{P}''' = \text{const}$	$\mathfrak{P}^{IV} = \text{const}$
Benzol	0°	$v_0 = 1.1110$	2,322		
„	200°	$v = 1.5146$	1,929[1]	1,868	1,855
Schwefelkohlenstoff	0°	$\varrho_0 = 1.2930$	2,676		
	60°	$\varrho = 0,9290$	2,118	2.040	2,029
Chloroform	0°	$v_0 = 0,6552$	5,265		
„	200°	$v = 0,7072$	4.218	4,582	4,660

1) Hier hat sich in die Arbeit von Tangl ein Druckfehler eingeschlichen, indem es dort fälschlich 1,029 statt 1,929 heißt; leider ist dieses Versehen auch in die zusammenfassende Arbeit von Rudorf übergegangen.

Ergebnissen aufgezeigt, die Tangl (104) für einige Flüssigkeiten erhalten hat (Tabelle X).

Die grundsätzliche Klärung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante hat die Debyesche Theorie der festen elektrischen Momente gebracht (26) (25)[1].

Debye geht von der Feststellung aus, daß die klassische Theorie der gleichsam elastisch gebundenen Elektronen, die zu veränderlichen, vom jeweils herrschenden Felde hervorgerufenen Momenten führt und die sich für die Erforschung der Dispersion und des Zeeman-Effektes unstreitig bewährt hat, für sich allein vollkommen versagt, wenn man sie zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrika heranziehen will.

Während nämlich von einer Reihe Autoren, insbesondere von Abegg und Seitz (0), bereits zur Zeit der ersten Abhandlung von P. Debye eine starke Zunahme der Dielektrizitätskonstante bei Abnahme der Temperatur bis zu tiefen Werten festgestellt war, führt die eingangs gekennzeichnete Theorie der variablen Momente stets auf die Temperaturunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante als Ergebnis.

Hier setzt nun die Debyesche Theorie der Dielektrika ein, indem sie denjenigen Körpern, die eine echte Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zeigen, feste molekulare Momente zuschreibt, die auch ohne Einwirken eines äußeren Feldes im Isolator vorhanden sind.

Die klassische Theorie der veränderlichen Momente führt unter den folgenden Annahmen:

1. Die Dielektrizitätskonstante des Äthers $= 1$.
2. Das Molekül nimmt im Felde F ein ihm proportionales Moment an, etwa $\gamma \cdot F$.
3. Das an dem Molekül angreifende, sogenannte innere Feld F setzt sich zusammen aus dem äußeren Felde E und aus einem der Polarisation P pro Raumeinheit proportionalen Betrag

$$E' = \nu \cdot P$$

zu der charakteristischen Funktion

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - \dfrac{\nu - 4\pi}{\nu}} = \text{const} \cdot \varrho$$

Dieselbe ist nur von der Dichte und den spezifischen dielektrischen Eigenschaften des Körpers abhängig, dagegen von der Temperatur unabhängig. (Es ist $\text{const} = \nu \cdot z \cdot \gamma$, wo γ die molekulare Polarisierbarkeit, z die Anzahl der polarisierbaren Moleküle in der Masseneinheit bezeichnet.)

Nimmt man als weitere Annahme hinzu:

4. Der Anteil der Polarisierung, der zu dem inneren Felde $F = E + \nu P$ beiträgt, lasse sich ausdrücken durch $\nu = \dfrac{4\pi}{3}$,

so geht die oben angeführte charakteristische Funktion über in

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \text{const} \cdot \varrho,$$

also in den Clausius-Mosottischen Ausdruck.

Debye (24) zeigt zunächst, daß dieser charakteristische Ausdruck, insbesondere also die molekulare Polarisierbarkeit γ, in ihrem zeitlichen Mittelwert auch dann konstant, d. h. temperaturunabhängig bleibt, wenn angenommen wird, daß die innere Ladung der Moleküle gemäß dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip an der Temperaturbewegung teilhabe.

Man bekommt nämlich unter Berücksichti-

1) Vgl. hierzu Arbeiten von J. Kroò (56a) und J. J. Thomson (104a).

gung dieser Annahme für den Mittelwert des molekularen Momentes

$$\overline{m} = \frac{e^2 F}{f}$$

(e = Elementarladung, f = Kraft im Abstande 1 auf das quasielastisch gebunden gedachte Molekel),

also genau den gleichen Wert, den man auch ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung sofort erhält.

Erst die Debyesche Annahme fester, ohne äußeres Feld bestehender elektrischer Momente führt zu der verlangten Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Isolatoren. Die Möglichkeit von Molekülen mit festen Momenten wird nach Debye nahe gelegt durch Elektrolyte, wo die Moleküle in Lösung sogar in entgegengesetzt geladene Ionen zerfallen können. Ja, das Vorhandensein fester Momente wird die Regel bilden, da das Nichtvorhandensein derselben an die Erfüllung bestimmter Symmetriebedingungen geknüpft ist. Wie hier nur gestreift werden soll, muß auch gewissen Atomen ein festes Moment zu eigen sein, z. B. dem H-Atom mit elliptischer Elektronenbahn nach Sommerfeld; dieses steht zum Stark-Effekt in unmittelbarer Beziehung.

Beim Anlegen eines äußeren Feldes werden diese festen Momente vom Absolutwerte μ bestrebt sein, sich in die Richtung des Feldes einzustellen. Mit Hilfe eines Verfahrens, das an das von Langevin zur Erklärung des Curieschen Gesetzes anklingt, folgt als zeitlicher Mittelwert für ein starres Moment μ im Felde F

$$\overline{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F.$$

Fügt man noch die Deformierbarkeit des Molekels unter Annahme quasielastischer Bindung hinzu, so ergibt sich für die sogenannte Molekularpolarisation P, d. i. für den charakteristischen Ausdruck nach Clausius-Mosotti, multipliziert mit dem Quotienten Molekulargewicht M durch Dichte ϱ, also für

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho},$$

ein aus zwei Summanden bestehender Ausdruck, von denen der erste Summand (Deformation) temperaturunabhängig, der zweite dagegen (Orientierung der festen Momente) temperaturabhängig ist:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

oder kurz

$$PT = a + bT,$$

d. h. also, PT soll eine lineare Funktion der Temperatur sein. Will man statt dessen die unmittelbar durch das Experiment zu verifizierende Beziehung zwischen P und T ins Auge fassen, so muß sich diese darstellen ohne Rücksicht auf den für die Koordinaten gewählten Maßstab als eine gleichseitige Hyperbel, deren horizontale Asymptote um b gegen die Abszissenachse gehoben ist.

Die experimentelle Prüfung ergab für Gase eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Hierüber liegen Messungen vor von Baedeker (14), Jona (52) und neuestens Messung von Zahn (114, 115) und Smyth (97, 98, 100, 101) in der Phys. Review und im Journ. of the Amer. Chem. Soc. Von C. T. Zahn wurden HCl, HBr, HJ untersucht. Das Temperaturgesetz wurde bestätigt. Die Momente sind:

$$\mu_{HCl} = 1{,}034 \cdot 10^{-18},$$
$$\mu_{HBr} = 0{,}788 \cdot 10^{-18},$$
$$\mu_{HJ} = 0{,}382 \cdot 10^{-18}.$$

Von C. P. Smyth und C. T. Zahn gemeinsam wurde nachgewiesen, daß eine Doppelbindung allein, wie in Äthylen, kein Moment hervorruft, sobald aber die Doppelbindung unsymmetrisch im Molekül liegt wie bei α-Buthylen:

$$\begin{array}{llll} H & & H & H \\ C = & C - & C - & CH, \\ H & H & H & H \end{array}$$

ist das Moment ($\mu = 0{,}37 \cdot 10^{-18}$) wieder vorhanden.

Die beigegebene Tabelle XI zeigt nach Messungen von Jona den Zusammenhang zwischen Temperatur T und Molekularpolarisation P; die dritte Spalte gibt die um b verringerten Ordinatenwerte und die vierte Spalte endlich zeigt, in welchem Maße die von der Theorie geforderte Konstanz des Produktes

$$(P - b) \cdot T = a$$

erfüllt ist.

Tabelle XI (nach Jona).

Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation P für Ammoniakgas.

T	P	$P - b^*$	$a = (P - b) \cdot T$
292,2	57·57	52,12	15 229
309,0	55,01	49.56	15 314
333,0	51,22	45·77	15 241
387,0	44.99	39·54	15 392
413,0	42.51	37,06	15 306
440,0	39·59	34,14	15 222
448,0	39·50	34.05	15 244

Von grundsätzlicher Wichtigkeit ist, daß man aus der Gleichung für a, nämlich

$$a = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT},$$

das permanente elektrische Moment μ berechnen kann. Setzt man für die Loschmidtsche Zahl $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ und für die molekulare Gaskonstante $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, so ergibt der für Ammoniak von Jona experimentell gefundene Wert $a = 15{,}250$ für das feste molekulare Moment dieser Substanz den Wert

$$\mu = 1{,}56 \cdot 10^{-18}.$$

Dies stimmt der Größenordnung nach mit dem zu erwartenden Werte sehr gut überein, wenn man berücksichtigt, daß die Elektronenladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ Einheiten ist und daß die Dimensionen des Moleküls von der Ordnung 10^{-8} cm sind. Es sei erwähnt, daß in letzter Zeit Pauli (75) die Grundlagen der obigen Rechnung einer Revision im Sinne der Quantenstatistik unterzogen hat. Die Paulischen Rechnungen ergaben in Übereinstimmung mit dem Vorausgegangenen als Beitrag der festen Momente ein mit $\frac{\mu^2}{kT}$ proportionales Glied, nur trat statt des Faktors $1/3$ der Faktor $1{,}367$ auf. Daraus würde für das permanente Moment etwa der halbe Wert des aus der klassischen Statistik sich ergebenden folgen.

Im Gegensatz zu dieser Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei Gasen kann für Flüssigkeiten eine Übereinstimmung mit der Erfahrung in gleichem Maße nicht erwartet werden. Die Voraussetzung der Theorie, daß die Moleküle einzeln frei beweglich sind und sich gegenseitig nicht behindern, trifft für Moleküle in Flüssigkeiten im allgemeinen nicht mehr zu. Überdies tritt vielfach als weitere Sekundärerscheinung eine Assoziation auf, die selbst wieder wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Man kann wohl aus der von Drude vielfach beobachteten anormalen Dispersion im Gebiete der elektrischen Wellen von der Größenordnung 1—10 cm schließen, daß auch hier feste Momente vorhanden sind (28) (24). J. H. Tummers hat die Relaxationszeit der Kerrschen Doppelbrechung theoretisch nach dem von P. Debye für die dielektrische Dispersion angewendeten Verfahren berechnet, wobei die Formeln indessen für räumliche Drehungen verallgemeinert wurden. Dagegen ist es bei Flüssigkeiten nicht ohne weiteres zulässig, die mitgeteilte Formel zur numerischen Berechnung der molekularen festen Momente zu verwenden. In manchen Fällen würde sie zu negativen Werten für a führen, was natürlich im Hinblick auf die wesentlich positive Natur des Ausdruckes $\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$ unmöglich ist. Für Flüssigkeiten wird man sich nach dem gegenwärtigen Stande somit zu beschränken haben auf die Untersuchung verdünnter Mischungen eines mit Dipolen ausgestatteten Körpers mit einer mit symmetrischen Molekülen ausgestatteten, also dipollosen Substanz. Zur zahlenmäßigen Festlegung der Momente wird man Beobachtungen der Dielektrizitätskonstante des Dampfes der betreffenden Flüssigkeit heranzuziehen haben. Auf eine weitere Ausführung dieses Gegenstandes im einzelnen darf unter Hinweis auf die ausführliche Darstellung, die Debye in dem jüngst erschienenen VI. Bande des Handbuches der Radiologie gegeben hat, um so mehr verzichtet werden, als die Theorie der Temperaturabhängigkeit nicht unmittelbar mit dem Hauptthema des Referates zusammenhängt (24).

Es seien nur noch zwei Bemerkungen angefügt, die sich auf den Zusammenhang der von Debye verwendeten Ansätze mit der Wienerschen Mischformel einerseits und mit der logarithmischen Mischforme andererseits beziehen. Wiener gibt für seine Mischungsformel mehrere Formen an

$$(1)\quad \frac{\varepsilon - \frac{u}{2}}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \frac{u}{2}}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \frac{u}{2}}{\varepsilon_2 + u}, \qquad (308)$$

$$(2)\quad \frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + u} + \vartheta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 - u}, \qquad (306)$$

$$(3)\quad \frac{1}{\varepsilon + u} = \frac{\vartheta_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{\vartheta_2}{\varepsilon_2 + u}, \qquad (303)$$

$$(4)\quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon + u} = \frac{\vartheta_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{\vartheta_2 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + u}, \qquad (304)$$

$$(5)\quad \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}, \qquad (305)$$

Von diesen Gleichungen scheint (2) allgemeiner zu sein als (1), denn (2) geht aus (1) hervor, indem die Größe $\frac{u}{2}$ im Zähler ersetzt ist durch eine weitere, zunächst vollkommen unbestimmt gelassene Größe ε_u. Dies ist jedoch nicht der Fall; Gleichung (2) enthält nämlich ε_u überhaupt nicht wirklich, sondern nur scheinbar. Rechnet man aus und setzt, wie angenommen, $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$, so fällt die Größe ε_u aus (Gl. 2) ganz heraus und alle Gleichungen (1 bis 4) gehen über in die gemeinsame Gleichung (5). Daraus ergibt sich zunächst, daß der Summand im Zähler der Wienerschen Mischformel überhaupt irrelevant ist. Wesentlich dagegen ist der Summand im Nenner. Dieser Summand ist in der Formel von Lorenz-Lorentz gleich 2 und wurde von Wiener durch die vorläufig unbestimmte, von der Natur des Aggregates abhängige Größe u ersetzt. Hier ergibt sich ein Berührungspunkt mit den Debyeschen Entwicklungen, wo gleichfalls im Nenner des

charakteristischen Ausdruckes die Größe 2 durch eine zunächst unbestimmte Größe $\frac{4\pi - \nu}{\nu}$ ersetzt wird.

Aus der dritten der angeführten Formen der Wienerschen Mischungsgleichung ist besonders übersichtlich zu ersehen, daß das Wienersche Proportionalitätspostulat nur erfüllt ist, wenn u selbst proportional ε ist, wie ausführlich bereits in Kap. II dieses Referats dargelegt ist.

Was die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten anlangt, so ergeben die Messungen von Abegg und Seitz (0), daß nicht der mit der absoluten Temperatur T multiplizierte Ausdruck von Clausius und Mosotti, sondern der Logarithmus der Dielektrizitätskonstante für sich allein eine lineare Funktion der Temperatur T ist. Diese numerische Übereinstimmung ist von großer Vollkommenheit. Sie ist aber vor allem dadurch bemerkenswert, daß die Neigung aller Geraden vollkommen gleich ist, so daß eine vom Material unabhängige universelle Konstante auftritt, und zur Darstellung der ganzen Verhältnisse eine einzige individuelle Konstante genügt, z. B. der Abschnitt der parallelen Geradenschar auf der positiven Ordinatenachse. Diesen Tatbestand hat übrigens Abegg schon in seiner ersten Arbeit im wesentlichen zum Ausdruck gebracht durch die von ihm dort angeführte Formel

$$\varepsilon = \text{const} \cdot e^{-bT}; \quad b = 0{,}005\,226.$$

Es ist immerhin interessant, daß hier zum erstenmal der Logarithmus der Dielektrizitätskonstante an Stelle des Clausius-Mosottischen Quotienten in der Rolle des charakteristischen Ausdruckes auftritt:

$$\lg \varepsilon = a - bT.$$

Die Differentialgleichung, die zu diesem experimentellen Ergebnis von Abegg führt, würde aussagen, daß bei dichten, aber raumgitterlosen Packungen die Änderung der Dielektrizitätskonstante infolge irgendeiner bestimmten kleinen Temperaturänderung abhängig ist einerseits von der Größe der Temperaturänderung, andererseits von der Größe der der Veränderung unterworfenen Dielektrizitätskonstante und sonst von nichts.

In neuerer Zeit hat R. Gans (42) versucht, eine erweiterte Theorie der Temperaturabhängigkeit der Dielektrika aufzustellen unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflußbarkeit der elektrischen Dipole, die die Debyesche Theorie als Sonderfall in sich enthält. Nachdem schon Ch. P. Smyth (101) festgestellt hatte, daß die einfache Debyesche Formel für die Temperaturabhängigkeit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = b + \frac{a}{T}$$

bei flüssigen Phasen nicht gilt, hat neuestens L. Kockel (56) mit den modernen Hilfsmitteln der Kapazitätsmessung die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers und einiger wäßriger Lösungen von der Temperatur bestimmt. „Die Ergebnisse an Wasser zeigen mit der Debyeschen Theorie gar keine, mit der Gansschen nur angenäherte Übereinstimmung". Dagegen stellt Kockel fest, daß sich die Werte der Dielektrizitätskonstante für Wasser im ganzen Versuchsbereich zwischen 0° und 100° C darstellen lassen durch den Logarithmus der Dielektrizitätskonstante als „charakteristische Funktion". Bezeichnet $\varepsilon_0 = 87{,}9$ die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 0° C, so ergab sich

$$\log \varepsilon_0 = \log \varepsilon_0 - 0{,}0047\, t$$

in naher Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Exponentialkoeffizienten für die Alkoholreihe nach Abegg.

Einen Ansatz für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsverhältnisses unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den unmittelbar benachbarten Elektronen gab auch R. Lundblad (69). Er verwendet seine Formel außer zur Darstellung dieser Abhängigkeit auch zur Ermittlung innermolekularer Entfernungen durch Dispersionsmessungen. Bei Wasserstoff ergab sich so als Abstand $r = 1{,}021 \cdot 10^{-8}$ cm in Übereinstimmung mit gastheoretischen Ergebnissen.

VIII.

Anisotrope Mischkörper.

Anisotrope Anordnung der Mischkörper und die durch sie hervorgerufene Verschiedenheit der Materialkonstanten (spezifischer Widerstand, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Permeabilität usw.) in verschiedenen Richtungen haben auf optischem Gebiete die bemerkenswerte Folge, daß für eine bestimmte Strahlrichtung im allgemeinen nicht mehr ein einziger Wert des Brechungsverhältnisses angegeben werden kann, sondern daß das scheinbare Brechungsverhältnis des Mischkörpers außerdem noch abhängig ist von der Richtung des elektrischen Kraftvektors bzw. von der Polarisationsebene des Strahles. Das heißt, durch anisotrope Anordnung an sich isotroper Bestandteile treten im allgemeinen der Doppelbrechung bei Kristallen analoge Erscheinungen auf.

1. Die „lamellare Doppelbrechung".

Auf Grund seiner Arbeiten zum Nachweise stehender Lichtwellen durch geschichtete Ab-

lagerungen in Gelatinehäutchen, wie sie Lippmann bei der Farbenphotographie benutzt, wurde O. Wiener zur theoretischen Untersuchung des vorliegenden Problemes geführt, der bereits 1902 hierüber einen Vortrag vor der Akademie der Wissenschaften zu Leipzig unter dem Titel „Zur Theorie des optischen Verhaltens von Mischkörpern mit geschichtetem Bau" gehalten hat (113). 1904 gelang es F. Braun (19) doppelbrechende Körper aus isotropen Bestandteilen experimentell herzustellen und die dabei auftretenden Tatsachen an einfachen Anordnungen qualitativ festzustellen. „Geschichtete Dielektrika verhalten sich, wenn ihre Struktur klein ist gegen eine Wellenlänge, wie ein homogenes doppelbrechendes Mittel". Es hatten sich dabei auch verhältnismäßig große Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten in den verschiedenen Richtungen ergeben. Diese Veröffentlichung Brauns veranlaßte O. Wiener (112) zu einer Mitteilung seiner bisherigen theoretischen Ergebnisse unter dem Titel „Lamellare Doppelbrechung". In dieser Abhandlung weist Wiener darauf hin, daß schon in dem sehr einfachen Falle des aus parallelen ebenen Schichten aufgebauten Mischkörpers für eine schräge Einfallsrichtung ein einheitliches optisches Brechungsverhältnis für den Mischkörper nicht besteht, sondern daß dessen Wert ein anderer ist, je nachdem die Polarisationsebene der auftreffenden Wellen die Achse des geschichteten Körpers enthält oder ob sie hierzu senkrecht steht. Der Schichtkörper verhält sich somit gerade so wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse zusammenfällt mit der Normalen auf die Schichtungsebenen.

Für einen Strahl in der Richtung des Lotes auf die Schichten (Hauptachse) liegt der elektrische Kraftvektor, mag seine Polarisationsebene sein welche immer, stets parallel zu den Trennungsebenen der Schichten. Die, den Mischkörper aufbauenden Bestandteile sind daher der auftretenden Konvektionsströmung gegenüber unter allen Umständen parallel geschaltet. In diesem Falle addieren sich die Leitfähigkeiten λ bzw. die Dielektrizitätskonstanten ε:

$$\lambda = \vartheta_1 \cdot \lambda_1 + \vartheta_2 \lambda_2, \quad \varepsilon = \vartheta_1 \varepsilon_1 + \vartheta_2 \varepsilon_2 \text{ [1]}$$

und unter Heranziehung der Maxwellschen Beziehung folgt als Brechungsverhältnis in der Richtung der Hauptachse:

$$n_0^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2.$$

Für einen Strahl parallel zur Trennungsebene der Schichten sind dagegen zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Polarisationsebene enthält die Hauptachse. Dann liegt der elektrische Kraftvektor parallel zu den Schichtebenen wie im Vorausgegangenen und das Brechungsverhältnis für den Mischkörper hat wieder den Wert:

$$n_a^2 = \vartheta_1 n_1^2 + \vartheta_2 n_2^2.$$

2. Die Polarisationsebene steht zur Hauptachse normal. In diesem Falle ist der elektrische Kraftvektor der Hauptachse parallel und steht auf den Schichtebenen normal. Demzufolge addieren sich nicht die Dielektrizitätskonstanten (die Leitfähigkeiten), sondern deren Reziproca (die Widerstände):

$$\frac{1}{\lambda} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{\lambda_1} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{\lambda_2}; \quad \frac{1}{\varepsilon} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{\varepsilon_1} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_2},$$

und somit

$$\frac{1}{n_a^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{1}{n_1^2} + \vartheta_2 \cdot \frac{1}{n_2^2}.$$

Für einen beliebigen Neigungswinkel φ der Wellennormalen fand Wiener als Mischverhältnis des „außerordentlichen" Strahles:

$$\frac{1}{n_\varphi^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{n_a^2},$$

„also genau wie bei den optisch einachsigen Kristallen". Die Brechungsverhältnisse des lamellaren Mischkörpers für den außerordentlichen Strahl in verschiedenen Richtungen erfüllen hiernach eine Ellipse:

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_a^2} = 1,$$

deren Halbachsen die extremen Werte für den ordentlichen und den außerordentlichen Brechungsexponenten sind. Die elementare Wellenfläche ist somit einerseits eine Kugel, andererseits eine Rotationsfläche, die durch Drehung der Kurve vierten Grades

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_a^2} = (x^2 + y^2)^2$$

entsteht.

Wohl hatte bereits Biot (18) geschichtete Kristalle in eine gewisse Parallele zu einem Glasplattensatz gestellt, es geschah aber, um die auftretende Polarisation, nicht die Doppelbrechung zu erklären und Biot war sich dessen bewußt, daß er das grundlegende Phänomen, nämlich die verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, nicht begründen konnte. Die Biotsche Idee ist deshalb auch später — zu Unrecht — aufgegeben worden. Erst durch Wieners Untersuchungen wurde man darauf aufmerksam, daß auch bei Abwesenheit von Spannungen u. dergl. einzig infolge des geschichteten Aufbaues des Körpers dieser die Eigenschaft der Doppelbrechung erwirbt.

1) Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Bestandteile, ϑ bedeutet den Raumanteil, so daß $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$.

Von Wichtigkeit für die praktische Anwendung der theoretischen Ergebnisse über lamellare Doppelbrechung ist schließlich die von Wiener in der gleichen Abhandlung aufgeworfene Frage nach den Grenzen für die Dimension der Schichtdicken, innerhalb deren die theoretischen Überlegungen zulässig sind. Dabei kommt er zu dem Schluß, dieser Geltung seien auch nach unten hin Schranken gesetzt durch die Bedingung, daß die einzelnen Schichtdicken nicht so gering werden dürfen, daß benachbarte Lagen sich in ihren optischen Eigenschaften bereits gegenseitig beeinflussen. Nach oben ist die Schranke dadurch gegeben, daß es noch möglich sein muß, „optisch von einem einheitlichen Körper zu sprechen, d. h. die Ungleichförmigkeiten der Mischung müssen sich auf Strecken beschränken, die klein sind gegenüber der Wellenlänge" (109).

Die experimentelle Prüfung der Theorie der lamellaren Doppelbrechung wurde von Schülern Wieners vorgenommen, und zwar auf optischem Gebiete von J. Friedel (41), auf elektrischem von E. Ficker (34) und hat zu ihrer Bestätigung geführt.

Die optische Ableitung gestattete Wiener auch die Erweiterung der Theorie der lamellaren Doppelbrechung auf den Fall, daß die Bestandteile des Schichtkörpers beträchtliche Absorption besitzen durch Einführung des komplexen Brechungsverhältnisses $n - ik$ an Stelle von n. Hierbei bedeutet k den Absorptionskoeffizienten, der in der Formel $e^{-\frac{2\pi dk}{\lambda}}$ die Abnahme der Amplitude darstellt, wenn eine Schwingung von der Wellenlänge λ in Luft eine Gesamtschichtdicke d durchlaufen hat. Die so sich ergebenden Endformeln zeigen, daß und in welchem Grade in verschiedener Richtung polarisierte Strahlen verschieden stark absorbiert werden in einem Körper, der entstanden ist durch den geschichteten Aufbau aus Bestandteilen, die isotrop absorbieren (Turmalineffekt).

2. Die „Stäbchendoppelbrechung".

Der experimentelle Nachweis einer anderen Art der Doppelbrechung infolge anisotroper Anordnung durch Braun (20) und Ambronn (10) gab Veranlassung, einen weiteren einfachen Fall eines regelmäßig-anisotrop aufgebauten Mischkörpers zu entwickeln, der nach Wiener als „Stäbchendoppelbrechung" bezeichnet wird (111). Braun sagt a. a. O.: „Glasfäden gelten als doppelbrechend; sie mögen es auch sein, aber schwach. Man schneidet sich aus Glaswolle ein Bündel möglichst geradliniger Stücke und mache daraus, am besten in einem hohlen Objektträger, eine flache Schicht von etwa 1 mm Dicke. Im Polarisationsmikroskop werden sie zwischen gekreuzten Nicols beim Drehen hell und dunkel: Umgibt man aber ein solches Bündel mit Zedernholzöl ($n = 1{,}51$), so ist der größte Teil der scheinbaren Doppelbrechung verschwunden; in Methylenjodid ($n = 1{,}74$) kommt sie wieder zum Vorschein, natürlich nicht so stark wie in Luft".

Ambronn (10) behandelt a. a. O. namentlich den durch Doppelbrechung und verschieden starke Absorption der beiden Strahlen hervorgerufenen Pleochroismus an verschiedenen Präparaten, die anisotrope Anordnungen isotroper Bestandteile darstellen. Hierher gehören außer dem von Ambronn gefundenen Pleochroismus an ausgezogenen Metallspiegeln auf Glas und Zelluloid die von Ambronn gemeinsam mit Zsigmondy nachgewiesenen Absorptionserscheinungen an gespannten Gelatinestreifen, die mit kolloidalem Gold und Silber gefärbt waren, und die von Siedentopf an gefärbten und deformierten Steinsalzflächen gemachten Beobachtungen.

Es handelt sich dabei um Mischkörper, bei denen irgendwelche, stab- oder säulenförmige Körper in ein Medium eingebettet sind, so daß die „Erzeugenden" der Begrenzungsflächen sämtlich untereinander parallel sind. Schon Rayleigh betrachtete als Spezialfall in ein homogenes Medium eingebettete Kreiszylinder. Durch eine Ableitung analog jener, die zur Formel von Lorenz-Lorentz für den Fall eingebetteter Kugeln führt, wobei er das Newtonsche durch das logarithmische Potential ersetzt, gelangt man für diesen Sonderfall zu folgenden Formeln:

Bedeutet ε_1 die Dielektrizitätskonstante der eingebetteten Zylinder, ε_2 die Dielektrizitätskonstante der Muttersubstanz, ϑ_1 und ϑ_2 die entsprechenden Raumverhältnisse der beiden Bestandteile, so ergibt sich für den Fall, daß die Richtung der elektrischen Kraft zu den Zylinderachsen senkrecht verläuft (Lichtstrahl in der Stäbchenachse), als Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers ε_0 ein Wert, der durch die Beziehung gegeben ist:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_2} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Für den Fall dagegen, daß die Kraftlinien in der Richtung der Zylinderachse verlaufen (Lichtstrahl senkrecht zur Stäbchenachse), hat die Dielektrizitätskonstante des Mischkörpers, in diesem Falle mit ε_a bezeichnet, den Wert:

$$\varepsilon_a = \vartheta_1 \varepsilon_1 + \vartheta_2 \varepsilon_2.$$

Bezüglich der Anwendbarkeit auf elektrisches Verhalten einerseits, auf optisches andererseits sowie für den Fall, daß merkliche Absorption

vorhanden ist, liegen die Verhältnisse vollkommen analog wie bei der lamellaren Doppelbrechung[1]).

Der wesentliche Unterschied zwischen „lamellarer" und „Stäbchen"-Doppelbrechung ist dadurch gekennzeichnet, daß zwar in beiden Fällen übereinstimmend eine Symmetrieachse vorhanden ist (Hauptachse), diese Hauptachse jedoch im Falle des lamellaren Aufbaues des Mischkörpers auf den Grenzflächen der Bestandteile normal steht und diese durchsetzt, im Falle des stäbchenförmigen Aufbaues dagegen zu den Begrenzungsflächen parallel verläuft und diese nicht durchsetzt.

Sowohl bei der lamellaren als auch bei stäbchenförmiger Struktur ist der Strahl in der Richtung der Symmetrieachse (Hauptachse) von der Lage seiner Polarisationsebene unabhängig (ordentlicher Strahl). Sowohl bei der lamellaren als auch bei der stäbchenförmigen Struktur existiert ferner eine Richtung der elektrischen Kraft, für welche die Bestandteile des Mischkörpers in reiner „Parallelschaltung" auftreten. Während dies aber für ein Stäbchenaggregat die Richtung der Symmetrieachse ist, ist es für geschichtete Aggregate jede auf der Symmetrieachse senkrechte Richtung. Für diese Richtungen der elektrischen Kraft hat somit die Dielektrizitätskonstante und ebenso der Brechungsexponent den größten überhaupt möglichen Wert. Optisch gesprochen trifft dies also für ein geschichtetes Aggregat zu für den in der Hauptachse verlaufenden Strahl. Der ordentliche Strahl hat somit in diesem Falle maximales Brechungsverhältnis und kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit, d. h. die lamellare Doppelbrechung ist vom Typus der optisch einachsig negativen Kristalle.

Für Stäbchenaggregate dagegen ist Parallelschaltung für den elektrischen Kraftvektor, also maximale Dielektrizitätskonstante und kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit gegeben, wenn der elektrische Kraftvektor in der Hauptachse liegt. Optisch trifft dies zu, wenn der Strahl (und gleichzeitig seine Polarisationsebene) zur Hauptachse normal ist. Hier tritt somit der größte Wert des Brechungsverhältnisses (kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit) beim außerordentlichen Strahl auf; die Stäbchendoppelbrechung ist vom Typus der einachsig positiven Kristalle.

Folgendes verdient vielleicht noch hinzugefügt zu werden. Der größte überhaupt auftretende Brechungsexponent (somit der kleinste Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit) ist bei gleicher materieller Beschaffenheit und gleichem Raumanteil der das Aggregat zusammensetzenden Bestandteile für eine Schichten- und eine beliebige Stäbchenstruktur gleich groß.

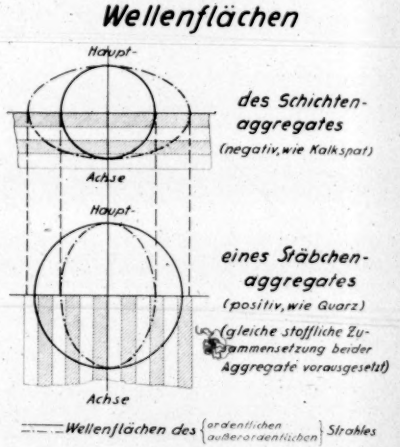


Fig. 8.

Nicht gleich dagegen sind trotz gleicher Bestandteile und übereinstimmenden Raumverhältnisses die kleinsten auftretenden Brechungsverhältnisse für das geschichtete Aggregat einerseits und für die verschiedenen Stäbchenaggregate andererseits. Denn nur bei dem geschichteten Aggregat gibt es stets eine Richtung des elektrischen Vektors — und zwar ist es die Richtung der Hauptachse — für welche die Bestandteile in vollkommener Hintereinanderschaltung aufgebaut sind; diese liefert die kleinste Dielektrizitätskonstante und das kleinste Brechungsverhältnis, somit die größte mögliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die bei gegebener materieller Beschaffenheit und gegebenem Raumverhältnis überhaupt auftreten kann. Der Minimalwert des Brechungsverhältnisses bei der lamellaren Doppelbrechung bildet also für die Minimalwerte aller möglicher Stäbchenaggregate gleicher stofflicher Zusammensetzung die untere Grenze. Die Wellenflächen eines Stäbchenaggregates sind zugleich mit denen des geschichteten Aggregates in der obenstehenden Fig. 8 zusammengestellt. Stäbchendoppelbrechung an Kautschuk bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien hat L. Schiller (92) experimentell nachgewiesen.

1) C. Schaefer hat künstliche Aggregate bei Auftreffen elektrischer Schwingungen untersucht und dabei auch noch die Eigenschwingungen der (als klein vorausgesetzten) Bestandteile in Rechnung gezogen. Die obigen, von O. Wiener angegebenen und auf elektrostatischem Wege abgeleiteten Formeln der Stäbchendoppelbrechung ergaben sich als Sonderfall der Rechnung von Schaefer und Stollwitz (90).

Die Anwendung der Theorie des Mischkörpers auf die Anisotropie der organisierten Substanz.

Das Verdienst, die Theorie der Schichten- und Stäbchen-Doppelbrechung auf die in der Natur vorkommenden Mischkörper und zwar sowohl für organische Kristallite, als auch insbesondere auf organisierte Substanz (Gele und pflanzliche, bzw. tierische Gewebe) zuerst umfassend angewendet und dadurch zur endgültigen Klärung der wichtigen Fragen nach dem Ursprung und der Beschaffenheit der Doppelbrechung in der organisierten Substanz beigetragen zu haben, gebührt H. Ambronn (1—12) und seinen Schülern. Nachdem H. Ambronn die Besonderheiten und Anomalien, die bei der Doppelbrechung gewisser organisierter Substanzen auftreten, insbesondere an Kirschgummi, entdeckt und experimentell erforscht hatte, zog er zuerst zur Darstellung der, bei der Doppelbrechung organisierter Substanz auftretenden Erscheinungen die Theorie des Mischkörpers mit Erfolg heran, indem er sie glücklich vereinigte mit der Hypothese der kristallinischen Mizelle von C. Naegeli.

Die Naegelische Hypothese.

In seinem 1858 erschienenen Werk „Die Stärkekörner" stellte C. Naegeli eine bis ins einzelne ausgebildete Hypothese über die molekulare Konstitution der organisierten Substanz auf. Den Ausgangspunkt für diese Theorie bildete das Bestreben, die Erscheinungen des Wachstums, des Quellens und des Schrumpfens organisierter Substanz zu erklären durch die Verwandtschaft bzw. Anziehungskraft zwischen den Substanzteilchen und dem Wasser. Diese Kraft, die abgesehen von der chemischen Beschaffenheit nur abhängig sein konnte von der Oberfläche bzw. von der Größe der Teilchen, aus denen sich die organisierte Substanz aufbaut, erwies sich in den verschiedenen, von Naegeli untersuchten Schichten der Stärkekörner, entsprechend deren verschiedenem Wassergehalt, verschieden. Aus dieser Grundvorstellung folgt somit der für das vorliegende Referat wichtige Schluß Naegelis, daß die Teilchen, welche die organisierte Substanz aufbauen, verschieden groß sein müssen und daher nicht mit den untereinander gleichen Molekülen der quellenden Substanz identisch sein können. Nach Naegeli baut sich somit die organisierte Substanz aus größeren Molekülverbänden auf, die er später „Mizelle" nannte und Naegeli folgert aus seinen Beobachtungen an quellenden und schrumpfenden Körnern und deren verschiedener Wasseraufnahmefähigkeit in verschiedenen Richtungen drei wichtige und grundlegende Eigenschaften der Mizelle:

1. Eine von der Kugelgestalt abweichende Form. (Ungleichheit der durch den Mittelpunkt gezogenen Durchmesser, „Anisodiametrie".)

2. Mehr oder weniger deutlich ausgeprägte regelmäßige Anordnung der anisodiametrischen Mizelle bezüglich der Lage ihrer längsten bzw. kürzesten Durchmesser.

3. Echte kristallinische Struktur der Mizelle mit Eigendoppelbrechung, so zwar, daß er an einer Stelle die Mizelle als „wirklich doppelbrechende Kristalle" bezeichnet.

Bereits frühzeitig war der Unterschied doppelbrechender Substanzen aufgefallen, der darin bestand, daß gewisse Körper, z. B. Glas, schon bei außerordentlich kleinen Gestaltsänderungen eine unverhältnismäßig starke Doppelbrechung zeigten, während man gewisse Zellenmembranen (Caulerpa-Membrane) um mehr als 40 v. H. ihrer Länge dehnen kann, ohne eine merkliche Änderung der Interferenzfarben der Doppelbrechung wahrzunehmen. Dieses Verhalten legte die Vorstellung nahe, daß bei den letztgenannten organischen Stoffen die einzelnen sie aufbauenden Teilchen selbst und nicht etwa die Gestalt und Orientierung derselben in der Einlagerungsflüssigkeit die wahre Ursache ihrer Doppelbrechung sind.

Während die später entwickelten Theorien über den Aufbau der organisierten Substanz, die von Naegeli geschaffenen Vorstellungen der Mizelle, also des Molekülverbandes als kleinsten Teiles der organisierten Substanz beibehalten, so verwarfen sie doch gerade jene Eigenschaft der Mizelle, auf die es am meisten ankommt, nämlich die von Naegeli behauptete Kristallnatur der Mizelle. Hier ist insbesondere die Beugungshypothese von W. Hofmeister und die Spannungstheorie von V. v. Ebner zu nennen. Die Beobachtung an dem bereits erwähnten Kirschgummi führte zu einer lebhaften Diskussion zwischen den Anhängern dieser verschiedenen Vorstellungsweisen. Es hatte sich gezeigt, daß Kirschgummi, Tragantschleim und andere Gummiarten, die sich in ausgetrocknetem, spröden Zustande normal verhalten, nach dem Quellen auf Zug und Druck optisch gerade umgekehrt reagierten wie Glas. Diese Erkenntnis ergänzte H. Ambronn durch folgende wichtige Beobachtung: Wenn man Würfel aus Kirschgummi von einem bestimmten Quellungsgrade rasch zusammendrückt, so entsteht im ersten Augenblick negative Doppelbrechung wie bei Glas. Diese aber geht in einigen Sekunden in die dauernde, anormale positive Doppelbrechung über. Hebt man umgekehrt den auf

einem gepreßten Würfel aus Kirschgummi lastenden Druck plötzlich auf, so tritt im ersten Augenblick statt einer Verkleinerung sogar eine Verstärkung der Doppelbrechung ein. H. Ambronn gab für diese Beobachtung die nachfolgende Erklärung, die in ihrer Einfachheit und Folgerichtigkeit sehr überzeugend wirkt: Die Doppelbrechung des Kirschgummi setzt sich aus zwei Vorgängen entgegengesetzten Charakters zusammen. Der eine Vorgang ist die Doppelbrechung, die auf der mechanischen Beanspruchung des Materials beruht. Sie tritt auch bei Körpern, die überhaupt kein Wasser in sich aufnehmen, wie etwa Glas, auf und kann als Spannungsdoppelbrechung bezeichnet werden. Allein tritt diese Art der Doppelbrechung beim Kirschgummi auf, wenn es vollkommen ausgetrocknet ist. Je mehr Wasser dagegen der Kirschgummi durch Quellung aufnimmt, desto mehr tritt neben der ersten Art der Doppelbrechung die zweite Art in Erscheinung, die darauf beruhen soll, daß die Mizellen bei der Drehung orientiert werden.

Bei hinreichendem Quellungszustand des Kirschgummi kann somit die durch Orientierung der Mizelle zustande gekommene Doppelbrechung die normale Spannungsdoppelbrechung an Stärke übertreffen. Wenn nun aber die Orientierung der Mizelle eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, während die Spannungsdoppelbrechung sich mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen im Medium ausbreitet, so erklärt sich vollkommen ungezwungen die bei raschem Zusammenpressen des Materials von H. Ambronn beobachtete merkwürdige Erscheinung.

Genau entsprechende Beobachtungen hat übrigens in neuester Zeit A. Moehring (70) an einem neuhergestellten Stoff, der Kresol-Gelatine gemacht.

Wenn auch die zuletzt geschilderten Erscheinungen kaum noch einen Zweifel daran lassen konnten, daß wenigstens für Stoffe mit anomaler Doppelbrechung bei mechanischer Beanspruchung Eigendoppelbrechung der Mizelle im Sinne von Naegeli angenommen werden muß, so trat doch diese Auffassung gegenüber der Spannungshypothese immer mehr in den Hintergrund, bis H. Ambronn (4) ein ganz neues Argument für die Kristallnatur sowohl als auch für die räumliche Anisotropie der Teilchen vorbrachte, aus denen sich die organisierte Substanz aufbaut. Er hatte nämlich bei der Untersuchung von gedehnten Zelloidinstreifen gefunden, daß die, von der mechanischen Beanspruchung hervorgerufene Doppelbrechung dieser Streifen in ganz bestimmter Weise abhängig ist von dem Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit. Das als Einlagerungsflüssigkeit für Zelloidin benutzte Wasser wurde durch immer konzentriertere Lösungen von Kaliumquecksilberjodid ersetzt und es konnte so das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit von 1,33 bis 1,71 verändert werden.

Die anfangs in bezug auf die Dehnungsrichtung beobachtete positive Doppelbrechung der gezogenen Gelatinestreifen fiel dabei bis auf Null, ging in eine negative über, um beim Brechungsverhältnis $n = 1{,}54$ der Einlagerungsflüssigkeit ihren Höchstwert zu erreichen. Bei noch weiterem Anwachsen des Brechungsverhältnisses der verwendeten Halogensalzlösung ging diese negative Doppelbrechung wieder zurück, durchschritt neuerdings den Wert Null und wurde schließlich wieder positiv. Dieses Verhalten erklärt sich zwanglos, wenn man dem Zelloidin eine negative Eigendoppelbrechung zuschreibt, die von einer ihrer Natur nach stets positiven Stäbchendoppelbrechung überlagert wird.

Diese positive Stäbchendoppelbrechung ist, wie aus dem Vorangegangenen bekannt ist, umso größer, je größer der Unterschied zwischen dem Brechungsverhältnis der organischen Substanz und der Einlagerungsflüssigkeit ist. Anfangs ist eine positive Stäbchendoppelbrechung vorhanden, weil das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit kleiner ist als das der untersuchten Substanz. Ist dieser Unterschied der beiden Brechungsverhältnisse, also etwa für Wasser als Einlagerungsflüssigkeit, hinreichend groß, so überwiegt die Stäbchendoppelbrechung die Eigendoppelbrechung des Körpers, und man beobachtet daher eine positive Gesamtdoppelbrechung. Mit zunehmender Konzentration der Lösung wird nun der Unterschied der beiden Brechungsverhältnisse und damit auch die Stäbchendoppelbrechung immer kleiner, bis sie schließlich entgegengesetzt gleich der Eigendoppelbrechung des Körpers wird. In diesem Augenblick, wo die beiden Doppelbrechungen entgegengesetzt gleich sind, verhält sich das Objekt wie ein isotroper Körper. Wird die Konzentration und damit das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit weiter gesteigert, so nimmt der Betrag der Stäbchendoppelbrechung noch weiter ab, wird also kleiner als der absolute Betrag der Eigendoppelbrechung und der Versuchskörper zeigt negative Doppelbrechung. Diese erreicht ihren Höchstwert in dem Augenblick, wenn das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit gleich ist dem der eingelagerten Substanz. In diesem Punkt ist die Stäbchendoppelbrechung gleich Null und der Gesamtbetrag an negativer Eigendoppelbrechung gelangt zur Beobachtung.

Durchläuft schließlich die Konzentration und damit das Brechungsverhältnis der verwendeten Einlagerungsflüssigkeit die Werte aufwärts bis zu der experimentell erreichbaren oberen Grenze, so tritt neuerdings positive Stäbchendoppelbrechung auf, die immer größer wird, schließlich ihrem Wert nach neuerdings der Eigendoppelbrechung des Körpers gleichkommt, — damit ist der zweite Punkt der Kurve erreicht, wo das Präparat als Ganzes sich wie ein isotroper Körper verhält, um dann schließlich gegenüber der Eigendoppelbrechung zu überwiegen und dem Präparat neuerdings positive Gesamtdoppelbrechung zu verleihen. Eine weitere Stütze erfuhr die Ambronnsche Deutung im Sinne der Stäbchendoppelbrechung, als es gelang, die eben geschilderte komplizierte Erscheinung in ihre Bestandteile aufzulösen. Einen Körper, der aus optisch vollkommen isotropen Fasern aufgebaut ist und der somit reine Stäbchendoppelbrechung zeigt, gelang es Ambronn (9) bei den Tonerdefasern nachzuweisen, die sich auf einer blanken Aluminiumfläche bilden, wenn man sie mit Sublimat behandelt. Steigert man bei diesen letztgenannten Präparaten, die aus an sich nicht doppelbrechenden Fasern aufgebaut sind, das Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit, so erhält man anfangs, solange dieses Brechungsverhältnis kleiner ist als das der eingelagerten Fasern, positive Doppelbrechnng (Stäbchendoppelbrechung) die mit zunehmendem Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit abnimmt. Wird das Brechungsverhältnis der eingelagerten Flüssigkeit dem der untersuchten, faserförmigen Substanz gleich, so wird die Stäbchendoppelbrechung gleich Null und da eine andere Ursache für die Doppelbrechung nicht vorhanden ist, verhält sich das Präparat wie ein isotroper Körper. Mit weiterem Anwachsen des Brechungsverhältnisses der verwendeten Einlagerungsflüssigkeit tritt neuerdings positive Stäbchendoppelbrechung auf, die umso größer wird, je größer der Unterschied zwischen dem Brechungsverhältnis des Körpers und dem der verwendeten Flüssigkeit ist. Im Falle der Tonerdefasern ist somit die Restdoppelbrechung, d. h. die Doppelbrechung, die zurückbleibt, wenn die Formdoppelbrechung (in diesem Falle Stäbchendoppelbrechung) durch eine entsprechende Einlagerungsflüssigkeit von gleichem Brechungsverhältnis aufgehoben wird, gleich Null.

Das gleiche Verhalten wie beim gedehnten Zelloidin konnte Möhring (70) später am Chitin des Hummerpanzers nachweisen und ferner auch an verschiedenen Pflanzenfasern sowie an Seidenfäden eine starke positive Restdoppelbrechung feststellen.

Einfluß der Eigendoppelbrechung der Aggregatbestandteile auf die Formdoppelbrechung (auf die Wienersche Schichten- und Stäbchendoppelbrechung).

Gegenüber der Methode von H. Ambronn (3), die Eigendoppelbrechung der Bausteine der organisierten Substanz zu bestimmen aus dem Verlauf der von ihnen gezeigten Stäbchendoppelbrechung, war noch folgender grundsätzlicher Einwand möglich. Ambronn hatte angenommen, daß die Gesamt-Doppelbrechung annähernd gleich sei der Eigendoppelbrechung plus jener Stäbchendoppelbrechung, die sich ergäbe, wenn die Stäbchen isotrop wären und ihr Brechungsverhältnis gleich dem Mittel aus ihren beiden wirklichen Hauptbrechungsindizes wäre. Daß der hierbei gemachte Fehler innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit im allgemeinen vernachlässigt werden kann, zeigte A. Möhring (70). Derselbe berechnete die aus der Wienerschen Theorie des Mischkörpers sich ergebenden Werte für die Brechungsverhältnisse bei Schichten- und Stäbchendoppelbrechung für den Fall, daß die den geschichteten oder stäbchenförmigen Mischkörper aufbauenden Aggregatsbestandteile nicht isotrop sind, sondern daß der eine derselben oder auch beide die optische Anisotropie ein- bzw. zweiachsiger Kristalle aufweisen. Die Rechnung und deren Ergebnisse gestalten sich dabei nach Möhring sehr einfach, wenn man sich auf den Fall beschränkt, daß die Hauptachsen der Indexellipsoide der Bausteine mit den Symmetrieachsen des schichten- oder stäbchenförmigen Mischkörpers parallel sind.

Möhring geht dabei von dem an anderer Stelle (Kap. II) bereits angeführten Hauptsatze der Wienerschen Mischungstheorie aus, wonach „der Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld zu ersetzen vermag, der gleiche bleibt, wie bei dem Mischkörper selbst". Bezeichnet $\mathfrak{E}_m$, $\mathfrak{P}_m$, Q_m: $\mathfrak{E}_i$, $\mathfrak{P}_i$, Q_i die Mittelwerte der Kraft, Polarisation und Energie in dem Ersatzkörper bzw. in dem i-ten der n Bestandteile des Mischkörpers, so besagt der angeführte Hauptsatz der Wienerschen Theorie

$$\mathfrak{E}_m = \vartheta_1 \cdot \mathfrak{E}_1 + \ldots + \vartheta_i \mathfrak{E}_i + \ldots + \vartheta_n \mathfrak{E}_n$$
$$\mathfrak{P}_m = \vartheta_1 \cdot \mathfrak{P}_1 + \ldots + \vartheta_i \mathfrak{P}_i + \ldots + \vartheta_n \mathfrak{P}_n$$
$$Q_m = \vartheta_1 Q_1 + \ldots + \vartheta_i Q_i + \ldots + \vartheta_n Q_n$$

Dabei bedeutet ϑ_i den Raumanteil des i-ten Bestandteiles, so daß noch die Gleichung hinzukommt

$$\vartheta_1 + \ldots + \vartheta_i + \ldots + \vartheta_n = 1.$$

Diese Gleichungen gelten, wie Wiener in seiner Theorie des Mischkörpers III, 8 gezeigt hat, auch für anisotrope Bestandteile. Beschränkt man sich mit Möhring auf den Fall, daß die Richtung des Kraft- und Polarisationsvektors mit der Symmetrieachse des Aggregates zusammenfällt, so können die Vektoren durch ihre skalaren Werte ersetzt werden; das Ergebnis der Möhringschen Rechnung läßt sich so aussprechen:

Sowohl für Schichten- als auch für Stäbchen-Doppelbrechung gelten für anisotrope Aggregatbestandteile dieselben Formeln, wie sie Wiener für die Schichten- bzw. Stäbchen-Doppelbrechung von Aggregaten aus isotropen Bestandteilen aufgestellt hat, mit dem Unterschied, daß das Brechungsverhältnis für den ordentlichen Brechungsquotienten des Gemisches n_0 aus den ordentlichen Brechungsverhältnissen n_{0_1} und n_{0_2} der beiden Bestandteile zu bilden ist, und genau ebenso das außerordentliche Brechungsverhältnis des Mischkörpers n_a aus den außerordentlichen Brechungsverhältnissen n_{a_1} und n_{a_2}.

Man hat somit nach Möhring für den Fall der Stäbchendoppelbrechung im binären Mischkörper:

I. $$\frac{1}{n_a^2} = \frac{\vartheta_1}{n_{a_1}^2} + \frac{\vartheta_2}{n_{a_2}^2},$$

II. $$n_0^2 = \vartheta_1 n_{0_1}^2 + \vartheta_2 n_{0_2}^2,$$

III. $$\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$$

und für den Fall der Stäbchendoppelbrechung:

I. $$n_a^2 = \vartheta_1 n_{a_1}^2 + \vartheta_2 n_{a_2}^2,$$

II. $$\frac{n_0^2 - n_{0_1}^2}{n_0^2 + n_{0_2}^2} = \vartheta_1 \cdot \frac{n_{0_1}^2 - n_{a_1}^2}{n_{0_1}^2 + n_{0_2}^2},$$

III. $$\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1.$$

Die vorstehenden Formeln benützt Möhring, um die Größe der Korrektur zu berechnen, die sich ergibt, wenn man statt des mittleren Brechungsverhältnisses der Eigendoppelbrechung die beiden wirklichen Extremwerte desselben in die obigen Formeln einführt. Für zwei von Möhring durchgerechnete Spezialfälle ergibt sich dabei, daß der Wert für die Stäbchendoppelbrechung sich um weniger als ein bzw. zwei v. H. ändert, wenn statt des mittleren Brechungsverhältnisses der Aggregatsubstanzen die beiden wirklichen Extremwerte des Brechungsverhältnisses in die Wienerschen Formeln eingeführt werden. Dabei ist für die Rechnung die Annahme gemacht, daß die Eigendoppelbrechung der Aggregatsubstanz von der Größenordnung ist, wie sie bei organisierten Substanzen vorzukommen pflegt. Als Ergebnis seiner Betrachtung faßt Möhring zusammen: „Die qualitative und quantitative Beeinflussung der Stäbchendoppelbrechung durch die Anisotropie der Stäbchen ist so gering, daß sie wenigstens bei organisierten Objekten, bei denen man die Meßgenauigkeit ja nicht sehr hoch treiben kann, vernachlässigt werden darf. Auch die lamellare und Stäbchendoppelbrechung von Mischkörpern, in denen beide Komponenten anisotrop sind, zeigt keine Unterschiede von der für isotrope Bestandteile, die eine Größenordnung erreichen, daß sie nicht mehr vernachlässigt werden könnten."

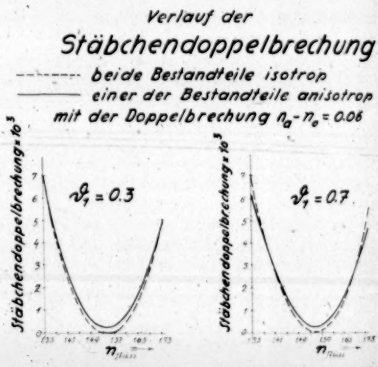


Fig. 9.

Die beigegebene Fig. 9 zeigt übersichtlich die Abweichung der Stäbchendoppelbrechung eines an sich doppelbrechenden Körpers als Aggregatsbestandteil gegenüber jener Stäbchendoppelbrechung, die sich ergäbe, wenn der eingelagerte Bestandteil optisch isotrop und wenn sein Brechungsverhältnis gleich dem Mittel der wirklichen beiden Brechungsverhältnisse wäre. Die gestrichelten Kurven für isotrope Aggregatbestandteile berühren die Abszissenachse, d. h. es gibt einen Wert des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit, für welche die Doppelbrechung vollkommen verschwindet. Demgegenüber zeigen die ausgezogenen Kurven nach Möhrings Rechnung, daß, wenn einer der beiden Bestandteile des stäbchenförmigen Mischkörper-Aggregats selbst anisotrop ist, eine vollständige Behebung der Doppelbrechung durch die Wahl des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit überhaupt nicht erzielt werden kann. Auch diese Erscheinung hat H. Am-

bronn z. B. an gedehnter Gelatine beobachtet. Die Doppelbrechung stieg wieder an, bevor sie Null geworden war, wie es die Theorie für Gleichheit des Brechungsverhältnisses von Substanz und Einlagerungsflüssigkeit für isotrope Aggregatbestandteile fordert. Ein solches Verhalten gedehnter Gelatine läßt daher zunächst auf einen kristallinen Aufbau derselben schließen. Da jedoch bei Gelatine auf röntgen-spektroskopischem Wege keine Andeutung eines solchen kristallinen Aufbaues gefunden werden konnte, schließt Frey (39, 40), daß die bei Elimination der Stäbchendoppelbrechung noch auftretende schwache Restdoppelbrechung durch Adsorptionserscheinungen erklärt werden kann. Das adsorbierte Wasser verdichtet sich auf oder in den obersten Schichten der Gelatineteilchen, wobei eine beträchtliche Kontraktion und somit auch eine Änderung des Brechungsverhältnisses des Wassers eintritt. Sind die Gelatinemizellen gestreckt, so haben auch die verdichteten Wasserhüllen die gestreckte Gestalt und können bei regelmäßiger Lagerung der Mizelle eine schwache positive Eigendoppelbrechung der Gelatine vortäuschen. Gerade der außerordentlich geringe Betrag dieser Restdoppelbrechung bei Gelatine gegenüber der Restdoppelbrechung bei anderen Körpern spricht nach Frey für eine solche Auffassung der Erscheinung. Zusammenfassend gelangt Frey zu dem Ergebnis, daß die Ursache der Eigendoppelbrechung verschiedener disperser Körper eine verschiedene ist. Während für nicht quellfähige, suspensionsartige Mischkörper die Naegelische Theorie der kristallinen, anisotropen Mizelle zu Recht bestehen bleibt, ist für quellfähige, emulsionsartige Körper, wie Gelatine, die Mizelle isotrop und kugelförmig und die Doppelbrechung kommt durch Deformation (und durch die soeben geschilderten Absorptionserscheinungen) zustande (37).

In sehr guter Übereinstimmung sind damit die Ergebnisse, die auf einem durchaus anderen Wege, den einzuschlagen Ambronn angeregt hatte, gewonnen wurden. Es handelt sich hierbei um die bereits erwähnte Methode der „Interferenzen an regellos orientierten Teilchen" von Debye und P. Scherrer mittels Röntgenstrahlen. Aus dem reichen diesbezüglichen Beobachtungsmaterial, das man P. Scherrer (91) und R. O. Herzog und Willi Janke (48, 49) verdankt, geht unwiderruflich hervor, daß bei sehr vielen Stoffen, die wir zu den organisierten Substanzen rechnen, eine feste kristallinische Komponente an dem Aufbau wesentlich beteiligt ist. Dagegen hat, in Übereinstimmung mit der im Vorausgegangenen referierten Auffassung von Frey, die röntgenspektroskopische Untersuchung der Gelatine und einiger anderer Stoffe keine kristalline Struktur, sondern „amorphen Aufbau" folgern lassen.

Da die Röntgenphotogramme sogar eine Abschätzung der kristallographischen Indizes ermöglichen, wird eine weitgehende Kontrolle der über die kristalline Eigendoppelbrechung organisierter Substanzen gewonnenen Ergebnisse möglich. Während jedoch die Debyè-Scherrersche Methode eine Abschätzung der Größe der kristallinen Bausteine erlaubt, ermöglicht die Ambronn-Wienersche Methode eine Abschätzung der Gestalt derselben, unter „Gestalt" Abweichung von der Kugelgestalt verstanden, so daß in dieser Hinsicht die beiden Methoden sich ergänzen.

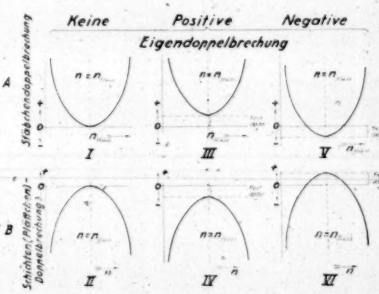


Fig. 10.

Erfolgt durch Zug eine Streckung der kugelförmigen Mizelle, so ergibt Beanspruchung auf Druck eine Abplattung derselben. Auch diese letztere ruft eine Doppelbrechung hervor. Diese ist dem Wesen nach übereinstimmend mit der Schichtendoppelbrechung, also negativ, wenn diese „Plättchendoppelbrechung" natürlich auch nicht so groß ist wie im Falle von durch das ganze Gesichtsfeld hindurchgehenden Schichten. Es ist somit die „Plättchendoppelbrechung" in ähnlicher Weise eine unvollkommene Schichtendoppelbrechung, wie die Doppelbrechung kettenförmig angeordneter länglicher Mizelle einen unvollkommenen Fall vom Typus der Stäbchendoppelbrechung darstellt.

Zusammenfassend kann man daher sechs Doppelbrechungstypen aufzählen, welche in der beigegebenen Fig. 10 in Bild 1—6 dargestellt und in der Tabelle XII systematisch behandelt sind.

Bild 1 und 2 der Figur zeigen reine Stäbchen- bzw. Plättchendoppelbrechung; durch geeignete Wahl des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit läßt sich die Doppelbrechung vollständig beseitigen. Bild 3 und 4

zeigen eine nicht vollständig behebbare Doppelbrechung; in diesem Falle bleibt noch eine gewisse Restdoppelbrechung übrig, die, wie wir gesehen haben, auf verschiedene Weise hervorgerufen sein kann. Wirkt schließlich die Eigendoppelbrechung der Formdoppelbrechung entgegen, so durchschneidet die Kurve, welche den Zusammenhang der Gesamtdoppelbrechung mit dem Brechungsverhältnis der Einlagerungsflüssigkeit darstellt, die horizontale Achse in zwei Punkten. Auch hier sind wieder zwei Typen zu unterscheiden (Bild 5 und Bild 6), je nachdem die zugrunde liegende Formdoppelbrechung eine Stäbchen- oder Plättchendoppelbrechung ist. Die beigegebene Tabelle XII gibt schließlich eine Übersicht über die verschiedenen Formen und Eigenschaften der optischen Mizelle, die die obigen sechs Typen der Doppelbrechung realisieren können, sowie Beispiele von Aggregaten, an welchen dieselben experimentell bereits beobachtet worden sind.

Zum Schlusse sei hervorgehoben, daß A. Frey seine hier gezogenen Schlüsse nur dann als beweisend betrachtet, „wenn die Wienersche Theorie in allen Teilen als richtig anerkannt wird." „Bisher", fährt Frey fort, „wurde noch nichts beobachtet, was der Wienerschen Theorie widersprochen hätte; sondern die gefundenen Eigenschaften der Mischkörper standen mit der Theorie in Einklang".

Die im Nachfolgenden wiedergegebene Tabelle XIII nach Frey stellt die von Wiener behandelten wichtigsten Sonderfälle, die auch bereits in Tabelle IV enthalten sind, umgerechnet auf Brechungsverhältnisse zusammen und läßt übersichtlich die Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes und des Brechungsindex in dieser Richtung erkennen.

Im Anschlusse daran zeigt Frey, daß die bei vielen Solen beobachtete lineare Abhängigkeit zwischen dem Brechungsverhältnis verdünnter Dispersoide und dem Raumanteil des dispersen Bestandteils in der Wienerschen Formel mit enthalten ist. Schreibt man für den konstanten Quotienten

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u} = k,$$

so ergibt sich aus der Mischformel in Wienerscher Schreibweise

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + u} = \vartheta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}$$

für das Brechungsverhältnis der verdünnten Mischung

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \cdot \frac{1 + \frac{u}{\varepsilon_2}\vartheta_1 k}{1 - \vartheta_1 k};$$

Tabelle XII. Übersicht der Doppelbrechungstypen (nach Frey).

Figur	Typus der Doppelbrechung	Klasse	Eigenschaften der Mizelle: Form	optisch	Abkürzung	$n_{\parallel} - n_{\perp}$ variiert von	Beispiel	Stellung der Achse zur Orientierungsrichtung
I	positive Formdoppelbrechung (Stäbchendoppelbrechung)	a)	länglich deformierte Kugel	isotrop	K	+ ... 0	dilatiertes Gelatinegel	∥
		b)	linear entwickelt	isotrop	S_t	+ ... 0	Tonerdefasern (9)	⊥
		c)	flächenhaft entwickelt	isotrop	P_t	+ ... 0	—	⊥
II	negative Formdoppelbrechung (Plättchendoppelbrechung)	d)	plattig deformierte Kugeln	isotrop	K	− ... 0	komprimiertes Gelatinegel	⊥
		e)	linear entwickelt	isotrop	S_t	− ... 0	—	⊥
		f)	flächenhaft entwickelt	isotrop	P_t	− ... 0	—	∥
III	positive Formdoppelbrechung + positive Restdoppelbrechung	g)	linear entwickelt	positiv	$S+$	stets +	Zellulose (106) Ramiefaser (70) Strömungsdoppelbrechung von Fe_2O_3-Solen (37)	∥
		h)	flächenhaft entwickelt	negativ	$P-$	stets +	Strömungsdoppelbrechung v. Fe_2O_3-Solen (22)	⊥
IV	negative Formdoppelbrechung + negative Restdoppelbrechung	i)	linear entwickelt	positiv	$S+$	stets −	eingetrocknetes Fe_2O_3-Gel	⊥
		k)	flächenhaft entwickelt	negativ	$P-$	stets −	—	∥
V	positive Formdoppelbrechung + negative Restdoppelbrechung	l)	linear entwickelt	negativ	$S-$	+ ÷ −	Zelloidin (4) Anilinblau (110)	∥
		m)	flächenhaft entwickelt	positiv	$P+$	+ ÷ −	Strömungsdoppelbrechung v. Fe_2O_3-Solen (22)	⊥
VI	negative Formdoppelbrechung + positive Restdoppelbrechung	n)	linear entwickelt	negativ	$S-$	− ÷ +	Hummerpanzer (70)	⊥
		o)	flächenhaft entwickelt	positiv	$P+$	− ÷ +	Zellumembranen?	∥

Tabelle XIII (nach Frey).

Gestalt der Einsprengung	Art der Doppelbrechung	linear polaris. Licht schwingt	u	Mischformel $\frac{\varepsilon-\varepsilon_2}{\varepsilon+u}=\vartheta_1\cdot\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+u}$ liefert[1])	Brechungsindex in der Schwingungsrichtung des Lichtes
Schichten	lamellare Doppelbrechung	⊥ zu den Schichten	0	$\frac{1}{n^2}=\frac{\vartheta_1}{n_1^2}+\frac{\vartheta_2}{n_2^2}$	$n=n_s$
Schichten	lamellare Plättchendoppelbrechung stets negativ	∥ zu den Schichten	∞	$n^2=\vartheta_1 n_1^2+\vartheta_2 n_2^2$	$n=n_p$
Kreiszylinder	Zylinderdoppelbrechung Zylinder-Stäbchendoppelbrechung stets positiv	∥ zu den Zylinderachsen			
Kreiszylinder		⊥ zu den Zylinderachsen	n_2^2	$\frac{n^2-n_2^2}{n^2+n_2^2}=\vartheta_1\cdot\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+n_2^2}$	$n=n_s\sqrt{\frac{n_1^2+n_p^2}{n_1^2+n_s^2}}$
Kugeln	keine Doppelbrechung bei isotroper Verteilung	in beliebiger Richtung	$2n_2^2$	$\frac{n^2-n_2^2}{n^2+2n_2^2}=\vartheta_1\cdot\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+2n_2^2}$	$n=n_s\sqrt{\frac{n_1^2+2n_p^2}{n_1^2+2n_s^2}}$

1) Die Formeln gelten nur bei verschwindender Lichtabsorption. Tritt in irgendeiner Richtung merkliche Absorption ein, müßten komplexe Brechungsverhältnisse eingeführt werden.

ist der Raumanteil ϑ_1 der dispersen Beimengung genügend klein, so erhält man

$$\varepsilon=\varepsilon_2\left(1+\frac{u+\varepsilon_2}{\varepsilon_2}\cdot\vartheta_1 k\right)$$

und für das Brechungsverhältnis

$$n=n_2+\frac{u+n_2^2}{2n_2}\vartheta_1 k.$$

Das Brechungsverhältnis solcher verdünnter Mischkörper (Sole) muß daher nach der Wienerschen Mischformel proportional dem Raumanteil ϑ_1 der Beimengung wachsen; gerade dies aber zeigen die experimentellen Messungen.

Es sei hinzugefügt, daß die Kurve, die die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Raumanteil der Bestandteile nach der logarithmischen Mischungsregel darstellt, an ihren beiden Enden, also für kleine Werte sowohl von ϑ_1 als auch von ϑ_2, einen außerordentlich gestreckten Verlauf besitzt (59, 36, 108), so daß nach dieser Formel ein besonders weitgehend linearer Verlauf des Brechungsverhältnisses mit wachsender Konzentration für verdünnte Lösungen folgt.

Aus $n=n_1^{\vartheta_1}\cdot n_2^{\vartheta_2}$ oder $n=n_2\cdot v^{\vartheta}$, wenn man $\frac{n_1}{n_2}=v$ und $\vartheta_1=\vartheta$ setzt, folgt

$$n=n_2\left(1+\frac{\vartheta\lg v}{1!}+\frac{\vartheta^2(\lg v)^2}{2!}+\cdots\right).$$

Da bei den praktisch vorkommenden Fällen v sich nicht wesentlich von 1 unterscheidet, so ist $\lg v$ eine kleine Zahl. (Z. B. für $n_1=1{,}6$ und $n_2=1{,}5$ wäre $\lg v=0{,}06$ und $\frac{(\lg v)^2}{2!}=0{,}0018$; somit ist für das angenommene Verhältnis das quadratische Glied der Entwicklung nach ϑ mit einem Koeffizienten $<\frac{1}{500}$ behaftet.)

Somit ergibt die logarithmische Mischungsregel in Übereinstimmung mit der Erfahrung für kleine Werte des Mischverhältnisses ϑ einen linearen Verlauf, der weit über die aus der ersten Näherung an sich hervorgehende Linearität hinausgeht.

Die Erscheinungen der Doppelbrechung im weißen Lichte.

Die im Vorausgegangenen erörterten Ergebnisse sind nach zwei Richtungen hin grundsätzlich eingeschränkt. Zunächst ist vorausgesetzt, daß die untersuchten Körper farblos sind. Wenn dagegen eine oder auch alle Komponenten eines Mischkörpers einen Teil des weißen Lichtes absorbieren, so tritt zu der Doppelbrechung noch Dichroismus hinzu. Die Wienersche Theorie berücksichtigt dies, wie bereits angeführt, durch Verwendung komplexer Brechungsverhältnisse in den im übrigen unveränderten Mischformeln. Die experimentellen Ergebnisse betreffend Dichroismus an organisierter Substanz, die man im wesentlichen Ambronn und seinen Schülern dankt, können als ein weiteres Beweisglied für die kristalline

Eigendoppelbrechung im Sinne der Mizellentheorie angesehen werden. Ambronn fand, daß der Dichroismus im allgemeinen ungeändert blieb, wenn die untersuchte Substanz Veränderungen unterworfen wurde, die geradezu den Typus ihrer Doppelbrechung umkehren, so z. B. an der Ramiefaser, aber auch bei seinen Untersuchungen der Zellulose und des Zelloidins. Auch Möhring vermochte dieses Ergebnis auf Grund seiner Beobachtungen z. B. am Chitinpanzer des Hummers zu bestätigen. Auch wenn durch Einlagerungsflüssigkeiten sich der Charakter der Doppelbrechung des Chitinpräparates umkehrte, blieb der Dichroismus derselbe wie bei Wasser, das Absorptionsovaloid sonach von diesen Veränderungen unberührt. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die Teilchen des den Mischkörper aufbauenden festen Bestandteiles ihre Anordnung bei der Einlagerung (Imbibition) nicht geändert hatten, und nach Möhring somit eine gute Stütze für die Auffassung der Gesamtdoppelbrechung dieser Substanzen als bestehend aus Wienerscher Formdoppelbrechung und kristalliner Eigendoppelbrechung im Sinne Naegelis. Bei Quellungen dagegen geht Hand in Hand mit der Änderung der Doppelbrechung eine Änderung, bzw. Verschwinden des Dichroismus.

Die zweite grundsätzliche Einschränkung der vorausgegangenen Entwicklungen ist dadurch bedingt, daß die Mischformeln eigentlich für jede einzelne Farbe des Spektrums für sich zur Anwendung zu bringen sind, da die einzelnen, den Mischkörper aufbauenden Bestandteile im allgemeinen eine verschiedene Dispersion haben werden. So gelten z. B. die in Fig. 10 vereinigten sechs Diagramme streng genommen nur für eine Spektralfarbe; für jede Farbe verlaufen sie etwas anders, so daß für verschiedene Farben die Werte des Brechungsverhältnisses der Einlagerungsflüssigkeit, für welche die Gesamtdoppelbrechung des Aggregates verschwindet, etwas verschieden ausfallen. Hieraus lassen sich die dabei auftretenden anomalen Interferenzfarben erklären. Betreffend der Einzelheiten hierüber muß auf die Originalliteratur verwiesen werden (siehe z. B. 70).

Literatur.

0) R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 242, 491, 1899.
1) H. Ambronn, Zsigmondyfestschrift 1925, S. 119. Über Gleitflächen in Zellulosefasern.
2) —, Nachr. d. Gött. Ges., Math. Nat. Kl. 1919. Über die akzidentelle Doppelbrechung in Zelloidin und in der Zellulose.
3) —, Kolloidzeitschr. **18**, 90, 1916; **18**, 273, 1916; **20**, 173, 1917. Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung I, II und III.
4) H. Ambronn, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **32**, 43, 1915. Über die Stäbchendoppelbrechung in Zelloidin und in der Gelatine.
5) —, Kolloidzeitschr. **13**, 200, 1913. Die Untersuchung der Nitrozellulosen im Polarisationsmikroskop.
6) —, Zeitschr. f. Kristallogr. **52**, 48, 1913. Über die Dispersion der Doppelbrechung in den Mischkristallen von Strontium- und Blei-Dithionat.
7) —, Leipziger Ber. **63**, 249, 1911. Über anomale Doppelbrechung beim Zelluloid I und II.
8) —, Kolloidzeitschr. **9**, 147, 1911. Über die Dispersion der Doppelbrechung in zweiphasigen Systemen.
9) —, Kolloidzeitschr. **6**, 222, 1910. Über das optische Verhalten und die Struktur der Tonerdefasern.
10) —, Physik. Zeitschr. **8**, 665, 1907. Über den Pleochroismus in Metallspiegeln.
11) —, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **22**, 349, 1905. Über pleochroitische Silberkristalle und die Färbung mit Metallen.
12) —, Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 1889, S. 7. Das optische Verhalten und die Struktur des Kirschgummis.
13) Augustin, Ann. d. Phys. **46**, 419, 1915. Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffes, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffes und des flüssigen Stickstoffs.
14) K. Baedeker, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 315, 1901.
15) F. Banneitz, Diss. Leipzig 1919. Messung der D.K. von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen.
16) A. Beer, Einleitung in die höhere Optik, S. 35. Vieweg 1853.
17) C. Benedicks, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 471, 1917. Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten.
18) Biot, Mém. de l'acad. de France **18**, 539, 1842. Mémoire sur la polarisation lamellaire.
18a) Bouty, C. R. **114**, 533 u. 1421, 1892.
19) F. Braun, Physik. Zeitschr. **5**, 199, 1904. Herstellung doppelbrechender Körper aus isotropen Bestandteilen.
20) —, Ann. d. Phys. **16**, 278, 1905. Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen.
21) R. Clausius, Die mechan. Wärmetheorie, Bd. II, S. 62ff. Vieweg. 1879.
21a) Cohen u. Arons, Wied. Ann. **28**, 454, 1886.
22) Cotton u. Mouton, Ann. de chim. et de phys. II, 552, 1907.
23) D. Dale u. F. Gladstone, Phil. Trans. **148**, 887, 1858.
24) P. Debye, Handb. d. Radiol. Leipzig, Akad. Verl.-Ges., VI. Bd. 1925. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften.
25) —, Verhandl. d. Phys. Ges **15**, 777, 1913. Zur Theorie der normalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung.
26) —, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912. Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren.
27) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **67**, 337, 1922. Das Refraktionsvermögen von Flüssigkeiten.
27a) F. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 191, 1910.
28) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 267, 1897.
29) Fr. Eisenlohr, Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie, 1925. Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen.
30) —, Verlag Enke, Stuttgart 1912. Spektrochemie organischer Verbindungen.
31) P. Eversheim, Ann. d. Phys. **13**, 492, 1904. Verhalten von Leitfähigkeit und D.K. einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand.
32) —, Ann. d. Phys. **8**, 539, 1902. Bestimmung der Leitfähigkeit und D.K. von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt.

33) G. Falckenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920. Abhängigkeit der D.K. des Wassers, Äthylalkohols, Methylalkohols und Acetons vom Druck.

34) E. Ficker, Diss. Leipzig 1909; Ann. d. Phys. **31**, 365, 1910. Experimentelle Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen.

35) E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903. Über die Dispersion der sichtbaren und ultravioletten Strahlen in Wasser und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen.

36) W. Frei, Kolloidzeitschr. **6**, 192, 1910.

37) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 558 ff.

38) A. Frey, Jahrb. f. wiss. Bot. **65**, 195, 1926. Die submikroskopische Struktur der Zellmembranen. Eine polarisationsoptische Studie zum Nachweis der Richtigkeit der Mizellartheorie.

39) —, Die Naturwissensch. **13**, 403, 1925. Zur Frage nach der Ursache des Dichroismus gefärbter Fasern.

40) —, Kolloidchem. Ber. **20**, 209, 1924. Doppelbrechung der Dispersoide.

41) J. Friedel, Ann. d. Phys. **18**, 1031, 1905; Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung.

42) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1923. Dielektrizitätskonstante und elektrische Doppelbrechung

43) E. Gerold, Ann. d. Phys. **65**, 82, 1921. Über die Dichte, das Brechungsverhältnis und die Dispersion des flüssigen Stickstoffs bei seiner Siedetemperatur.

44) J. H. Gladstone u. P. T. Dale, Phil. Trans. **153**, 317, 1863. Researches on the Refraction, Dispersion and Sensitiviness of Liquids.

45) M. Grützmacher, Zeitschr. f. Phys. **28**, 342, 1924. Über die D.K. von Flüssigkeitsgemischen.

46) W. Guertler, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 17, 1908. Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metall-Legierungen.

47) T. H. Havelock, Phil. Mag. (5) **34**, 481, 1892. Artificial Double Refraction, due to Aeolotropic Distribution, with Application to Colloidal Solutions and Magnetic Fields.

48) R. O. Herzog u. W. Janke, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 2162, 1921. Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen.

49) — —. Die Naturwiss. **320**, 1920. Röntgenspektrographische Beobachtungen an hochmolekularen organischen Verbindungen.

50) A. Heydweiller, Physik. Zeitschr. **26**, 526, 1925. Optische Untersuchungen an wäßrigen Elektrolyten.

51) W. John, Diss. Leipzig 1916. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft.

52) Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.

53) F. Kämpf, Leipz. Ber. 1904, S. 123; Leipz. Diss. 1905; Ann. d. Phys. **16**, 308, 1905; Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug.

54) —, Wied. Ann. **33**, 357, 1888.

55) E. Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig, Vieweg 1885.

56) Lili Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925. Die Abhängigkeit der D.K. wäßriger Lösungen von der Temperatur.

56a) J. Kroo, Physik Zeitschr. **13**, 246, 1912. Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrika.

57) A. Lampa, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **104**, IIa. 681, 1895. Zur Theorie der Dielektrika.

58) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **26**, 297, 1925. Berechnung des optischen Brechungsquotienten nach der logarithmischen Mischungsregel.

59) —, Physik. Zeitschr. **25**, 169, 193, 225, 1924. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate.

60) —, Leipz. Ber. **76**, 244, 1924, Nr. 3, verkürzt in Physik. Zeitschr. **25**, 666, 1924. Über eine Analogie im Verhalten leitender und nichtleitender Mischkörper.

61) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **21**, 352, 1920. Das Leitvermögen verdünnter mischkristallfreier Legierungen.

62) —, Physik. Zeitschr. **19**, 374, 1918. Über den Widerstand gewisser zusammengesetzter körperlicher Leiter.

63) —, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 466, 1917. Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen.

64) —, Physik. Zeitschr. **10**, 1005, 1909. Zur Widerstandsbrechung mischkristallfreier Legierungen.

65) F. Linde, Diss. Leipzig 1895. Messung der D.K. verflüssigter Gase und die Mosotti-Clausiussche Formel.

65a) C. Linebarger, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 131, 1896.

66) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880.

67) —, Verhandl. d. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1880, S. 18.

68) L. Lorenz, Vidensk. Selsk. Skrifter **8**, 205, 1869; **10**, 485, 1875; Wied. Ann. **11**, S. 70, 1880.

69) R. Lundblad, Zeitschr. f. Phys. **5**, 349, 1921. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der D.K. und des Brechungsindex.

70) A. Möhring, Wissensch. u. Industrie I, 50. 1922. Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Doppelbrechung der organisierten Substanz. I. und II.

71) O. F. Mosotti, Mem. di mathem. et di fisica in Modena **24**, II, 49, 1850. Discussione analitica sull influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricita alla superficie di più corpi elettici disseminati in esso.

72) H. Neubert, Kolloidchem. Beih. **20**, 244, 1925. Über Doppelbrechung und Dichroismus gefärbter Gele.

73) A. Occhialni u. E. Bodaren, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913. Die D.K. der Luft bis zu 350 Atm. aufwärts.

74) R. Ortway, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911. Über die D.K. einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck.

75) W. Pauly, jr., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.

76) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897.

77) S. D. Poisson, Mém. de l'Acad. de France 1822, p. 5. Second mém. sur la théorie du magnetisme.

78) —, Mém. de l'Acad. roy. de France **5**, 247, 1821. Mémoire sur la théorie du magnetisme.

79) C. Pulfrich, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 561, 1889.

80) G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 401, 1883.

81) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896.

82) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5), **34**, 481, 1892. On the Influence of Obstacles arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium.

83) O. Reeb, Ann. d. Phys. **71**, 427, 1923.

84) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **52**, 593, 1894. Über den Einfluß des Druckes auf die D.K. des Wassers und des Äthylalkohols.

85) C. W. Röntgen, Wied. Ann. **44**, 1, 1891. Über die Kompressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Athyläther und einigen Alkoholen.

86) W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. **44**, 24, 1891. Über den Einfluß des Druckes auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen.

87) G. Rudorf, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 38, 1910. Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente.

88) J. Runge, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 61, 1925. Zur elektrischen Leitfähigkeit metallischer Aggregate.

89) H. Sack, C. R. Séance Soc. suisse de phys. Zürich, 1925. Sur la constante diélectrique de quelques mélanges de liquides.

90) C. Schaefer u. Helene Stallwitz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **30**, 674, 1913. Untersuchungen über ein zweidimensionales Dispersionsproblem.

91) P. Scherrer, Beitrag zu Zsigmondys Kolloidchemie, III. Aufl., S. 387 ff.

92) L. Schiller, Leipz. Diss. 1911. Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Kautschuks bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien.
93) A. Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 193, 1862; **133**, 479, 1868.
94) F. Schütt, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 4, 1890; **9**, 349, 1892.
95) A. Schulze, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77, 1912. Untersuchungen über die D.K. und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische.
96) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**, 661, 1921. Untersuchungen über die D.K. von Mischungen und Lösungen.
97) Ch. P. Smyth, Phil. Mag. **47**, 530, 1925. Electric Moment and Molecular Structure.
98) —, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1894, 1925. Electr. Moments of the Molecules of Monocarboxylic Acids and their Esters.
99) —, u. C. T. Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501, 1925; Dielectric Constants of C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 Unsatd. bonds.
100) —, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2151, 1924. Electric. Moments of Typical Org. Molecules.
101) —, Phil. Mag. **45**, 849, 1923. The Calculation of the Electric Moment of the Molecule of a Substance.
102) K. Tangl, Ann. d. Phys. **26**, 59, 1908. Über die D.K. einiger Gase bei hohem Druck.
103) —, Ann. d. Phys. **23**, 559, 1907. Über die D.K. der Luft bei hohem Druck.
104) —, Ann. d. Phys. **10**, 748, 1903. Über die Änderung der D.K. einiger Flüssigkeiten mit der Temperatur.
104a) J. J. Thomson, Phil. Mag. **27**, 757, 1914.
104b) Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.
105) Tummers, Utrechter Dissertation, 1914. Over elektrische dubbelbreking.
106) M. Wächtler, Kolloidchem. Beih. **20**, 157, 1924. Über die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Dauerdeformation in einigen Gelen.
107) F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 1, 1923.
108) G. Wiegner, Kolloidzeitschr. **20**, 7, 1917. Über Brechungsvermögen und Refraktion von Dispersoiden.
109) O. Wiener, Abh. d. Leipz. Akad. **32**, 509, 1912. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung.
110) —, Leipz. Akad. Ber. **62**, 256, 1910. Zur Theorie der Refraktionskonstanten.
111) —, Leipz. Akad. Ber. **61**, 113, 1909. Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung.
112) —, Physik. Zeitschr. **5**, 332, 1904. Lamellare Doppelbrechung.
113) —, Leipz. Ber. **54**, 282, 1902. Zur Theorie des optischen Verhaltens von Mischkörpern mit geschichtetem Bau. (Vortrag.)
114) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924. Electric Moment of Gaseous Molecules of Halogen Hydrides.
115) —, Phil. Mag. **23**, 781, 1923. Improved Method for Determining the Dielectric Constant of Gases.
116) Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 557, 1921.

(Eingegangen 27. Oktober 1925.)

BESPRECHUNGEN.

H. Danneel, Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. 8°. I. Allgemeine Elektrochemie 173 S., mit 19 Figuren. Vierte, völlig umgearbeitete Auflage. — II. Experimentelle Elektrochemie 131 S., mit 26 Figuren. Dritte, völlig umgearbeitete Auflage. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter u. Co. 1924 bzw. 1925 (Sammlung Göschen Nr. 252 bzw. 253). Preis geb. je M. 1,25.

Diese Einführung in die Elektrochemie enthält eine Menge Material, das aber nicht gleichmäßig dem neuesten Stande der Kenntnisse entspricht und auch nicht durchweg in besonders glücklicher Gliederung dargestellt wird. Neben der sehr langen — für einen Anfänger zweifellos zu heterogenen, für einen physikalisch Vorgebildeten kaum nötigen — allgemeinen Einleitung finden sich viele wohlgelungene Abschnitte, wie z. B. der über Geschichte der Elektrochemie u. a. — Das eingeschobene Kapitel über die Beziehungen des Atombaues zu elektrochemischen Fragen enthält zahlreiche Unklarheiten. Im ganzen würden bei schärferer Beschränkung des Stoffes die wertvollen Teile der Darstellung zweifellos viel besser zur Geltung kommen. Daß man ohne Kenntnis der physikalischen Chemie keine Elektrochemie treiben kann, ist klar; aber das kann ja kein Grund sein sich verpflichtet zu fühlen in Bändchen vom Umfang der Sammlung Göschen neben einer Darstellung der Elektrochemie alle Lehren der physikalischen Chemie ab ovo abzuleiten.

L. Ebert.

Berichtigung.

In der Besprechung von Ariel, Das Relativitätsprinzip der musikalischen Harmonie (diese Zeitschr. **26**, 725, 1925) ist durch ein Versehen bei der Heftkorrektur der Sinn eines Satzes entstellt worden. Es muß dort, 2. Spalte, Zeile 12ff. heißen: „Vor allem ist seine Grundvoraussetzung . . . . . die Grundvoraussetzung auch der meisten früheren Musiktheorien".

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie an der Karls-Universität in Prag Dr. Heinrich Krepelka zum a. o. Professor.

Ehrung: Von der Bundesakademie der Wissenschaften in Leningrad zu Ehrenmitgliedern: der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Max Planck, der stellvertretende Vorsteher der Nobelstiftung in Stockholm Professor Dr. August Svante Arrhenius, der emer. Professor der Physik an der Universität Leiden Dr. Hendrik Antoon Lorentz, der Vizepräsident der Akademie der Wissenschaften in Rom und ord. Professor der mathematischen Physik an der Universität daselbst Dr. Vito Volterra, senatore del regno; zu korrespondierenden Mitgliedern: der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld, der Professor der Chemie an der Universität Paris Dr. J. Urbain.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.